

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE ASTRONOMIA, GEOFÍSICA E CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS ATMOSFÉRICAS

Victória Maria Lopes Peli

Análise da composição física e química do material particulado e de sua relação com
variáveis meteorológicas na Região Metropolitana de São Paulo

SÃO PAULO

2019

VICTÓRIA MARIA LOPES PELI

Análise da composição física e química do material particulado e de sua relação com variáveis meteorológicas na Região Metropolitana de São Paulo

Versão Corrigida. O original encontra-se disponível na Unidade.

Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Química da Atmosfera

Orientadora: Prof.^a Dra. Adalgiza Fornaro

São Paulo

2019

Aos meus pais, Silvia e Luiz, por todo o amor, carinho, educação, apoio e correções que construíram o que eu sou hoje e me permitiram chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter feito tudo o que existe de forma perfeita e ter me acompanhado durante toda a minha vida.

Aos meus pais Silvia Peli e Luiz Peli por todo o amor e dedicação que me trouxeram até aqui. Também por todo o apoio durante esta jornada no mestrado.

À minha orientadora Adalgiza Fornaro por me guiar, corrigir e apoiar durante os meus estudos na universidade. Obrigada por toda a paciência, por entender quando as coisas não iam bem e por todos os ensinamentos.

À Rosana Astolfo, funcionária técnica do Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos (LAPAt), por todo o ensinamento, auxílio e trabalho, sem os quais essa dissertação não seria possível.

À minha irmã Isadora Peli e ao meu sobrinho Antônio Carlos Galletti pelo apoio, mesmo quando não tinham noção de que estavam me apoiando, e por estarmos crescendo e nos divertindo juntos.

Ao meu namorado Nitay Souza por todo o amor, apoio e encorajamento, principalmente durante o final desta etapa.

Aos meus amigos, em especial Gabriel Perez, Camila Lopes, Isabela Siqueira, Alan Rosales, Laís Machado e Decker Zabalaga por termos dividido essa jornada. Em especial ao Gabriel e à Camila por toda a ajuda com o R.

Aos professores do Departamento de Ciências Atmosféricas do Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP) por todos os ensinamentos.

Aos funcionários do IAG/USP por todo o suporte.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão de bolsa de mestrado (processo 131984/2017-9) e pelo apoio financeiro ao projeto desenvolvido.

“Cada pessoa deve trabalhar para o seu aperfeiçoamento e, ao mesmo tempo, participar da responsabilidade coletiva por toda a humanidade.”

Marie Curie (1867-1934)

RESUMO

PELI, V. M. L. (2019). *Análise da composição física e química do material particulado e de sua relação com variáveis meteorológicas na Região Metropolitana de São Paulo* (Dissertação de Mestrado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Material Particulado (MP) são partículas em suspensão na atmosfera com diâmetro aerodinâmico (d_a) variando entre 0,001 e 100 μm . Dependendo do seu tamanho, interage de formas diferentes com as variáveis meteorológicas. O objetivo do presente estudo é analisar as distribuições de tamanho da concentração em massa e da composição química do MP e sua relação com as variáveis meteorológicas na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP). Para isso foram feitas amostragens no terraço do prédio principal do IAG/USP com o MOUDI, um impactador em cascata com estágios com diferentes diâmetros de corte (D_{50}) de tamanhos de partículas, nos invernos de 2017 e 2018. Para determinação das concentrações em massa foi utilizada a técnica gravimétrica, um refletômetro óptico para as de *Black Carbon* (BC), fluorescência de raios-x para as elementares e cromatografia iônica para as de íons. Os dados meteorológicos foram da Estação Meteorológica do IAG/USP, do Aeroporto Campo de Marte e do CPTEC/INPE. A distribuição de tamanho da concentração em massa média apresentou duas modas, com picos nos estágios de D_{50} 0,32 ($4,64 \pm 2,88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e 3,2 μm ($3,21 \pm 2,41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). As maiores concentrações médias de BC estiveram nas partículas menores do que 0,32 μm . Os elementos Al, Fe, Si e Ti tiveram picos de concentrações médias no estágio de 3,2 μm ($49,4 \pm 58,1$, $103 \pm 90,3$, 130 ± 135 e $6,91 \pm 6,44 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente), os quais estão associados à ressuspensão de partículas do solo e de pavimentos, e emissões de construção civil. SO_4^{2-} , NH_4^+ e K^+ tiveram picos em 0,32 μm (763 ± 461 , 237 ± 173 e $64,6 \pm 77,7 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- tiveram picos em 3,2 μm (108 ± 132 , $65,6 \pm 98,6$, 205 ± 118 , $46,1 \pm 28,0$ e $157 \pm 118 \text{ ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). No balanço de massa, BC e K^+ tiveram maiores porcentagens nas partículas mais finas, SO_4^{2-} e NH_4^+ nas intermediárias, e os outros compostos nas mais grossas. Entretanto, as maiores porcentagens em todos os estágios foram de compostos não quantificados através da metodologia empregada neste estudo. Concentrações de MP aumentando estiveram associadas com aumento de temperatura (correlação linear positiva), diminuição da umidade relativa e da velocidade do vento, e ausência de precipitação (correlações negativas). Diminuições nas concentrações de MP estiveram associadas ao aumento da pressão, velocidade do vento e umidade relativa, e registro de precipitação (correlações negativas). A passagem de frentes frias diminuiu as concentrações em massa de MP.

Palavras-chave: MP, composições física e química, distribuição de tamanho, balanço de massa, relação MP-variáveis meteorológicas.

ABSTRACT

PELI, V. M. L. (2019). *Particulate matter physical and chemical composition and its relation with meteorological variables analysis on Metropolitan Area of São Paulo* (Dissertação de Mestrado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Particulate Matter (PM) is particles suspended on the atmosphere, which have aerodynamic diameter between 0.001 and 100 μm . Depending on its size, PM interacts differently with meteorological variables. This study aimed to analyze PM mass concentration and chemical composition size distribution and its relations with meteorological variables in the Metropolitan Area of São Paulo (MASP). Focus on this, it was made samplings on IAG/USP principal building terrace using MOUDI, a cascade impactor which stages have different cut diameters (D_{50}) of particle sizes, in 2017 and 2018 winters. To measuring PM mass concentrations it was used gravimetric technique, an optical reflectometer to measure Black Carbon (BC) concentrations, the fluorescence of x-rays to elements and ionic chromatography to ions. Meteorological data was from IAG/USP Meteorological Station, Campo de Marte Airport and CPTEC/INPE. The size distribution of average mass concentration had two modes, with peaks on D_{50} stages of 0.32 ($4.64 \pm 2.88 \mu\text{g.m}^{-3}$) and 3.2 μm ($3.21 \pm 2.41 \mu\text{g.m}^{-3}$). The highest BC average concentrations were observed on particles smaller than 0.32 μm . The elements Al, Fe, Si, and Ti had average concentration peaks on the stage of 3.2 μm (49.4 ± 58.1 , 103 ± 90.3 , 130 ± 135 and $6.91 \pm 6.44 \text{ ng.m}^{-3}$, respectively). These elements have as sources on coarse mode soil and pavements particle resuspension and emissions from building constructions. SO_4^{2-} , NH_4^+ and K^+ had peaks on 0.32 μm (763 ± 461 , 237 ± 173 and $64.6 \pm 77.7 \text{ ng.m}^{-3}$, respectively). Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NO_3^- had peaks on 3.2 μm (108 ± 132 , 65.6 ± 98.6 , 205 ± 118 , 46.1 ± 28.0 and $157 \pm 118 \text{ ng.m}^{-3}$, respectively). Mass balance results were BC and K^+ having higher percentages on fine particles, SO_4^{2-} and NH_4^+ on intermediates, and the other compounds on coarse particles. However, the highest percentages on all stages belonged to compounds not quantified on the methodology applied. PM concentration increases were associated with the increase in temperature (positive linear correlations), decrease in relative humidity and wind speed, and lack of precipitation (negative correlations). The decrease in PM concentrations was associated with the increase in pressure, wind speed and relative humidity, and precipitation occurrence (negative correlations). Cold front passages decreased PM mass concentrations.

Key words: PM, physical and chemical compositions, size distribution, mass balance, PM-meteorological variables relation.

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

AF	<i>After Filter</i>
AL	Atmosfera Livre
BC	<i>Black Carbon</i>
CE	Camada de Entranhamento
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CI	Camada de Inversão
CITS	Camada de Inversão Térmica de Superfície
CLC	Camada Limite Convectiva
CLE	Camada Limite Estável
CLP	Camada Limite Planetária
CLS	Camada Limite Superficial
CM	Camada de Mistura
CMR	Camada de Mistura Residual
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPTEC	Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos
D	Direção do vento horizontal (°)
D ₅₀	Diâmetro aerodinâmico das partículas em que há 50% de eficiência de coleta em determinado estágio do MOUDI e a garantia de que partículas maiores não serão coletadas neste estágio (µm)
d _a	Diâmetro aerodinâmico (µm)
DP	Desvio Padrão
DSA	Divisão de Satélites e Sistemas Ambientais
EMPLASA	Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S/A
FC	Fator de Conversão (adimensional)
FMUSP	Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo
g	Aceleração da gravidade (9,8 m.s ⁻²)
GOES	<i>Geostationary Operational Environmental Satellite</i>
I	<i>Inlet</i>
IAG	Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IF	Instituto de Física

INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
IPCC	<i>Intergovernmental Panel on Climate Change</i>
Ipen	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
LAPAt	Laboratório de Análise dos Processos Atmosféricos
MM	Massa Molar (g.mol^{-1})
MOUDI	<i>Micro-Orifice Uniform-Deposit Impactor</i>
MP	Material Particulado
MP ₁₀	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 10 μm
MP ₂	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2 μm
MP _{2,5}	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2,5 μm
MP _{2,5-10}	Material Particulado com diâmetro aerodinâmico entre 2,5 e 10 μm
MPF	Material Particulado Fino
NCN	Núcleo de Condensação de Nuvens
NG	Núcleo de Gelo
OMS	Organização Mundial da Saúde
p	Pressão atmosférica na superfície (hPa)
PIB	Produto Interno Bruto (R\$)
PMSP	Prefeitura do Município de São Paulo
Prec	Precipitação (mm)
q	Umidade específica (g.kg^{-1})
R	Valor médio de refletância (%)
r	Coefficiente de Correlação Linear de Pearson (adimensional)
Ri_B	Número de Richardson da expressão <i>bulk</i> (adimensional)
RMSP	Região Metropolitana de São Paulo
T	Temperatura na superfície ($^{\circ}\text{C}$)
θ	Temperatura potencial (K)
θ_v	Temperatura potencial virtual (K)
θ_{vs}	Temperatura potencial virtual na superfície (K)
u	Componente zonal do vento horizontal (m.s^{-1})
UR	Umidade Relativa (%)
USP	Universidade de São Paulo

V	Volume de ar amostrado (m^3)
v	Componente meridional do vento horizontal ($m.s^{-1}$)
VV	Velocidade do vento horizontal ($m.s^{-1}$ e $km.h^{-1}$)
w	Razão de mistura de vapor d'água ($g.kg^{-1}$)
WHO	<i>World Health Organization</i>
X	Variável do cálculo do Coeficiente de Correlação Linear de Pearson
\bar{x}	Média dos dados da variável X
x_i	Dado da variável X
Y	Variável do cálculo do Coeficiente de Correlação Linear de Pearson
\bar{y}	Média dos dados da variável Y
y_i	Dado da variável Y
z	Altura a partir da superfície (m)

SUMÁRIO

1. Introdução.....	19
2. Revisão bibliográfica.....	21
2.1. Características do MP.....	21
2.2. Trabalhos anteriores de amostragens com o <i>Micro-Orifice Uniform-Deposit Impactor</i> (MOUDI).....	25
2.3. Relações do MP com fenômenos e variáveis meteorológicas.....	28
3. Objetivos.....	33
4. Metodologia.....	34
4.1. Região de estudo.....	34
4.2. Amostragem e análises físicas e químicas.....	35
4.3. Dados da CETESB.....	38
4.4. Parâmetros dos boxplots.....	38
4.5. Balanço de massa.....	38
4.6. Dados meteorológicos.....	40
4.7. Análise de correlação linear entre as concentrações em massa nos diferentes estágios do MOUDI e as variáveis meteorológicas.....	44
4.8. Pacotes da linguagem de programação R utilizados nas análises dos dados.....	45
5. Resultados e discussões.....	46
5.1. Distribuição estatística das concentrações em massa e de BC em função do tamanho das partículas.....	51
5.2. Distribuição estatística das concentrações dos elementos e íons em função do tamanho das partículas.....	53
5.3. Balanço de massa.....	62
5.4. Descrição das variáveis meteorológicas nos períodos dos conjuntos amostrados.....	63
5.5. Efeito das condições meteorológicas na variabilidade diária das distribuições de tamanho em massa.....	68
5.6. Correlações lineares das concentrações em massa das diferentes frações de tamanho do MP com as variáveis meteorológicas.....	74
6. Conclusões.....	78
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	82

Referências	83
Apêndices	89
Apêndice A – Identificações dos conjuntos de amostras com seus respectivos dias e horários amostrados.....	89
Apêndice B – Estatística descritiva dos dados horários de concentração em massa de MP ₁₀ e MP _{2,5} das Estações de Qualidade do Ar da CETESB.....	90
Apêndice C – Estatística descritiva das concentrações em massa de MP ₁₀ da Estação de Qualidade do Ar da CETESB de Pinheiros e de MP _{2,5} da Estação de Qualidade do ar da CETESB da Cidade Universitária – USP – Ipen dos períodos dos conjuntos amostrados no presente estudo, e apresentação dos dados de MP ₁₀ e MP _{1,8} do presente estudo.....	92
Apêndice D – Estatística descritiva dos dados de concentração em massa e de BC, elementos e íons por estágio.....	94
Apêndice E - Boxplots e estatística descritiva dos dados de elementos e íons por estágio com menores concentrações e não apresentados no texto.....	104
Apêndice F – Porcentagens dos compostos no balanço de massa.....	111
Apêndice G – Estatística descritiva dos dados meteorológicos por período dos conjuntos de amostras.....	112
Apêndice H – Distribuições de tamanho das concentrações em massa dos conjuntos de filtros amostrados não apresentados no texto.....	114

1. Introdução

MP são partículas na fase sólida, líquida ou com a presença de ambas em suspensão na atmosfera. Seu diâmetro aerodinâmico (d_a) varia entre 0,001 e 100 μm e possui velocidade terminal desprezível (Wallace & Hobbs, 2006). Dependendo do seu tamanho, o MP interage de forma diferente com a saúde humana e com os aspectos meteorológicos, por isso, foi classificado de acordo com o seu d_a . A classificação mais utilizada é a que o divide em fino (partículas com d_a menor ou igual a 2,5 μm), também chamado de $\text{MP}_{2,5}$, e grosso (partículas com d_a entre 2,5 e 10 μm), também chamado de $\text{MP}_{2,5-10}$ (Seinfeld & Pandis, 2006). A soma dessas duas faixas de tamanho é denominada MP_{10} .

O MP pode trazer consequências à saúde humana, principalmente o $\text{MP}_{2,5}$, o qual pode penetrar mais profundamente no trato respiratório atingindo os alvéolos pulmonares e a corrente sanguínea, devido ao seu menor tamanho comparado ao $\text{MP}_{2,5-10}$. Vários estudos mostram a relação de exposições a MP com doenças cardiovasculares (Brook et al., 2010; Du, Xu, Chu, Guo, & Wang, 2016; Pope III, Cohen, & Burnett, 2018) e respiratórias (Dominici et al., 2006; Huang, Liu, Chou, Lee, & Cheng, 2017; Wu et al., 2018). Por isso, a Organização Mundial da Saúde (OMS ou *World Health Organization*, WHO) baseada em estudos de morbidade recomenda os padrões de médias de 24 h de 25 e 50 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e anuais de 10 e 20 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ para o $\text{MP}_{2,5}$ e para o MP_{10} , respectivamente (WHO, 2006). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) e a Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) estabeleceram um plano de padrões intermediários de concentrações médias de $\text{MP}_{2,5}$ e MP_{10} , baseados nas metas provisórias sugeridas pela OMS, até que o padrão final seja atingido, estando ambos no Padrão Intermediário I, com médias de 24 h de 60 e 120 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ e anuais de 20 e 40 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente (Resolução CONAMA N° 491, de 19 de novembro de 2018; CETESB, 2019).

O MP também está relacionado com as mudanças climáticas, pois dependendo da composição física e química dos aerossóis atmosféricos, os quais incluem o MP, pode ocorrer o aquecimento ou resfriamento da atmosfera terrestre, através da absorção e do espalhamento de radiação solar (IPCC^a, 2013). Eles também atuam absorvendo, espalhando e emitindo a radiação terrestre e

indiretamente como núcleos de condensação de nuvens (NCN) e núcleos de gelo (NG, IPCC^b, 2013). Com relação aos efeitos das mudanças climáticas nas concentrações de MP, Schneidemesser et al. (2015), através da revisão de trabalhos científicos, concluiu que mudanças nas nuvens e no ciclo hidrológico, o que leva a mudanças na temperatura e na precipitação, têm importantes implicações no MP. Somado a isso, a ocorrência de queimadas, que poderá ser mais frequente com as mudanças climáticas, aumenta as emissões destas partículas (Athanasopoulou et al., 2014; Slezakova, Morais, & Pereira, 2013 citados por Schneidemesser et al., 2015). Entretanto, ainda há muitas incertezas na influência dos efeitos (Schneidemesser et al., 2015).

2. Revisão bibliográfica

2.1. Características do MP

Há dois tipos de MP de acordo com o processo que o originou: o primário e o secundário. O primário é emitido diretamente para a atmosfera na forma de partícula pelas fontes e o secundário é formado através de processos com compostos em outros estados físicos, sendo o mais significativo a conversão gás-partícula, e é dividido em inorgânico e orgânico. As fontes do MP podem ser naturais (emissões da vegetação e vulcânicas, queima natural de biomassa, spray marinho, ressuspensão de partículas do solo pelo vento) ou antrópicas (emissões veiculares e industriais, queima de biomassa, ressuspensão de partículas do solo pelos veículos, construção civil). A composição química do MP é bastante diversa e dependente das fontes, sendo composta, por exemplo, de *Black Carbon* (BC), sulfatos, nitratos, amônio, compostos orgânicos, água, sal marinho e óxidos de metais (Seinfeld & Pandis, 2006). Alguns desses compostos são encontrados predominantemente em partículas finas e outros em partículas grossas. A tabela 1 (adaptada de Seinfeld & Pandis, 2006), resume essas e outras características do MP fino e do grosso.

Tabela 1: Composição, solubilidade, fontes, tempo de vida na atmosfera e distância de transporte das partículas finas e grossas (Adaptado de Seinfeld & Pandis, 2006).

	Partículas Finas	Partículas Grossas
Composição	Sulfato Nitrato Amônio Íon hidrogênio Carbono elementar Compostos orgânicos Água Metais (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe, etc.)	Poeira ressuspensa Cinzas de carvão e óleo Óxidos de elementos crustais (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl Pólen, húmus, esporos Partículas de animais e plantas Partículas de pneus usados
Solubilidade	Altamente solúveis, higroscópicos	Altamente insolúveis e não-higroscópicos
Fontes	Combustão (carvão, óleo, gasolina, diesel, madeira) Conversão gás-partícula de NO _x , SO ₃ e COVs Fundições, moinhos, etc.	Ressuspensão de poeira industrial e do solo Suspensão de solo (agricultura, mineração, ruas não pavimentadas) Construção/demolição Fontes biológicas Spray marinho
Tempo de vida na atmosfera	Dias a semanas	Minutos a dias
Distância de transporte	Centenas a milhares de km	< dezenas de km

Os processos em que o MP é formado, cresce, envelhece ou que participa na atmosfera incluem (Seinfeld & Pandis, 2006; Finlayson-Pitts & Pitts, 2000; Lenzi & Favero, 2009):

- Nucleação: dividida em homogênea (condensação de gases com baixa pressão de vapor, formando uma nova partícula, em condições de supersaturação) e heterogênea (gases com baixa pressão de vapor condensam nas partículas existentes);
- Coagulação: formação de uma partícula maior a partir da junção de partículas menores;
- Condensação de vapores e gases na superfície de partículas;
- Adsorção e absorção;
- NCN, NG e remoção pela precipitação abaixo da base da nuvem;
- Absorção e evaporação de água;
- Sedimentação ou deposição seca;

- Absorção, espalhamento e emissão de radiação solar e terrestre;
- Difusão;
- Transporte pelo vento.

Através da figura 1 (adaptada de Whitby & Sverdrup, 1980, em Finlayson-Pitts & Pitts, 2000, por Oliveira, 2007) é possível ver que as partículas recebem subdivisões em função das modas observadas na distribuição de tamanho. A primeira delas recebeu o nome de partículas ultrafinas e compreende o intervalo de tamanho aproximado de 0,001 a 0,01 μm , a qual se origina a partir da nucleação homogênea de vapores de baixa volatilidade formados a partir dos gases emitidos para a atmosfera. A segunda moda é a dos núcleos de Aitken (entre 0,01 e 0,1 μm), as quais foram formadas pela condensação de vapores quentes em partículas primárias que depois formaram agregados por coagulação, ou cresceram a partir da coagulação de partículas oriundas da nucleação homogênea. Na moda de acumulação (0,1 a 2 μm), a qual recebe esse nome por as partículas se acumularem na atmosfera, pois os seus sumidouros são fracos e como atuam na formação de gotas, quando a água evapora, elas permanecem na atmosfera (Wallace & Hobbs, 2006), ocorre a formação por nucleação homogênea de vapores de baixa volatilidade, seguida pelo crescimento por condensação do núcleo, processo no qual os agregados também fazem parte, gerando as gotas que crescem a partir da coagulação sendo removidas pela chuva. Os agregados também podem ser removidos pela chuva. Essa moda é dividida em moda de condensação e de gotas (John, Wall, Ondo, & Winklmayr, 1990). A última moda, que compreende apenas as partículas grossas (2 a 100 μm) é a de aerossol gerado mecanicamente através ressuspensão de partículas do solo, de emissões diretas, do spray marinho e das partículas emitidas por vulcões e plantas. Essas partículas são depositadas através da sedimentação ou deposição seca, e pela chuva abaixo da base da nuvem (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

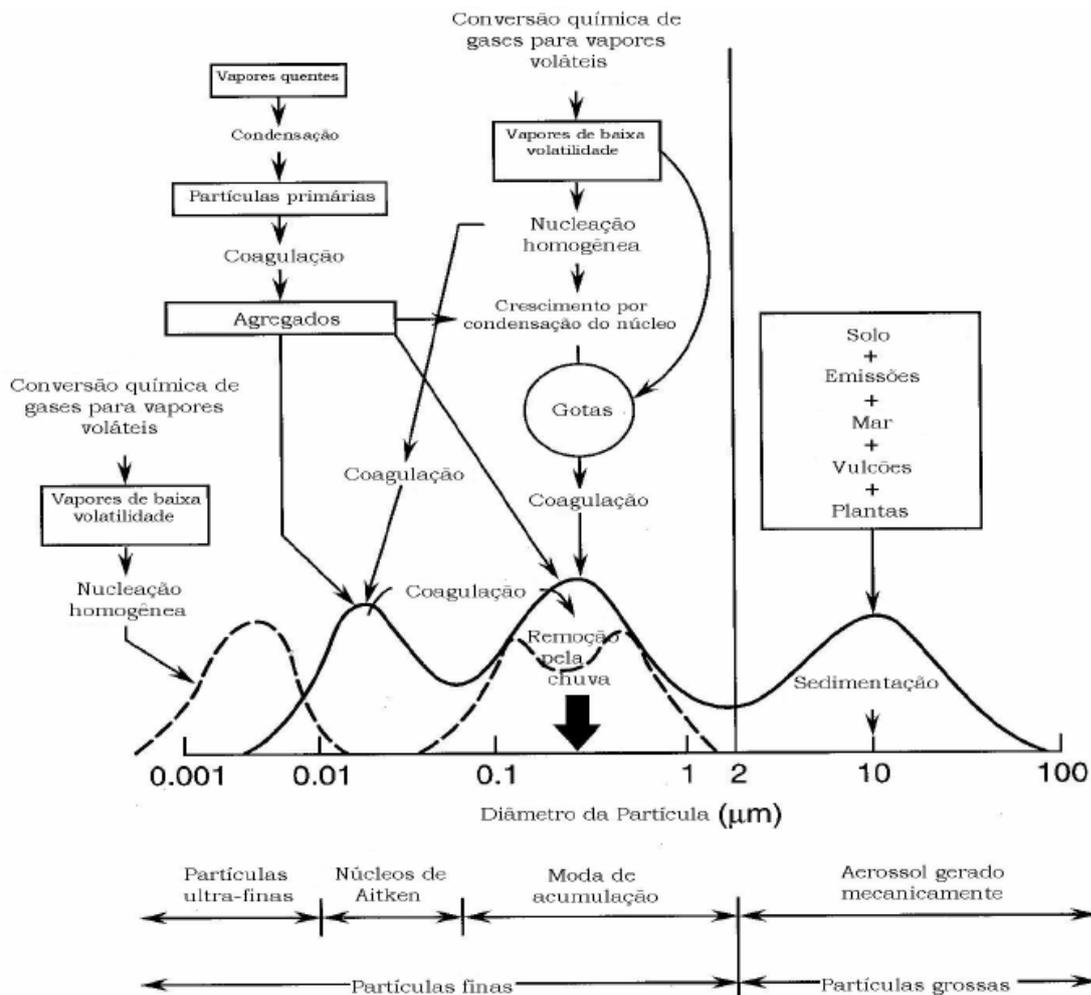


Figura 1: Distribuição de tamanho dos aerossóis com os processos relacionados que ocorrem na atmosfera (adaptada de Whitby & Sverdrup, 1980, em Finlayson-Pitts & Pitts, 2000, por Oliveira, 2007).

A figura 2 (adaptada de Whitby & Sverdrup, 1980, em Finlayson-Pitts & Pitts, 2000) mostra as distribuições de tamanho dos aerossóis para três características diferentes: concentração em número (figura 2 (a)), superfície (figura 2 (b)) e volume (figura 2 (c)), esta última sendo mais semelhante à de concentração em massa. No caso da distribuição em número (figura 2 (a)) predominam as partículas da moda ultrafina, com uma moda mais baixa dos núcleos de Aitken. Na distribuição por superfície (figura 2 (b)), predomina a moda de acumulação, em que devido a essa característica, as partículas conseguem incorporar maior quantidade de gases por condensação, alguns deles nocivos à saúde humana (Seinfeld & Pandis, 2006), e como são menores do que $2,5 \mu\text{m}$ penetram mais profundamente no trato respiratório podendo causar doenças. Na distribuição em volume (figura 2 (c))

predominam as modas de acumulação e de aerossol gerado mecanicamente (Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

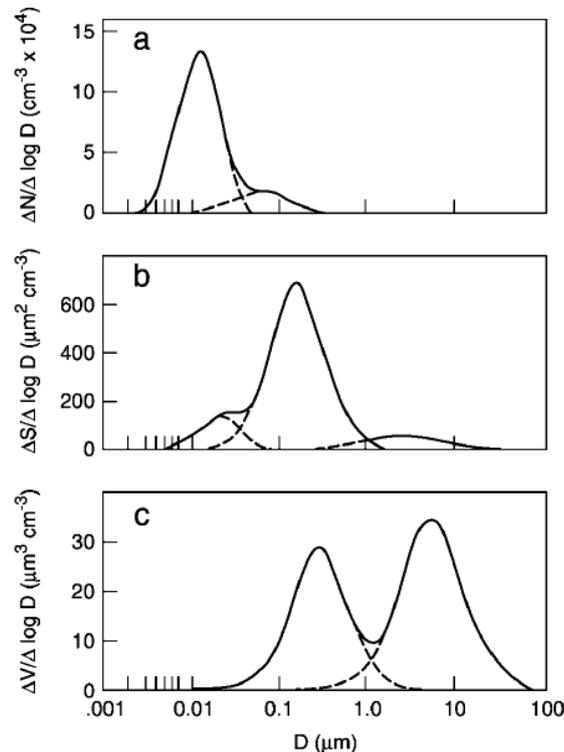


Figura 2: Distribuições de tamanho dos aerossóis em **(a)** número, **(b)** superfície e **(c)** volume, obtidas por modelos para áreas urbanas (adaptada de Whitby & Sverdrup, 1980, em Finlayson-Pitts & Pitts, 2000).

2.2. Trabalhos anteriores de amostragens com o *Micro-Orifice Uniform-Deposit Impactor* (MOUDI)

O MOUDI é um amostrador do tipo impactador em cascata, com diversos estágios em que são amostrados intervalos de tamanho de MP. Nesses estágios é determinado o diâmetro de corte como o D_{50} , o qual é o diâmetro de partículas em que há 50% de eficiência de coleta e garante que partículas maiores não serão coletadas no respectivo estágio. Mais detalhes do modelo utilizado neste trabalho, assim como as condições de amostragem, serão apresentados na seção 4.2.

Ao longo dos anos, alguns trabalhos foram feitos no Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas da Universidade de São Paulo (IAG/USP) sobre a distribuição em tamanho do MP, utilizando o mesmo modelo ou um similar ao

utilizado neste estudo, mas que também era MOUDI. Nos trabalhos de Miranda (2001) e Ynoue (2004), foi utilizado um modelo de 11 estágios com D_{50} de 0,05 a 18 μm , porém no trabalho de Miranda (2001) foram amostrados somente os estágios com D_{50} de 0,05 a 3,20 μm e o de 18 μm , e no de Ynoue (2004) não foi amostrado o estágio de D_{50} 0,18 μm . No estudo de Albuquerque (2005), foi utilizado um modelo com 12 estágios com D_{50} variando entre 0 e 18 μm , porém os estágios de D_{50} 0,18 e 0,056 μm não funcionaram e os resultados para o estágio de 18 μm não foram apresentados. Na dissertação de Oliveira (2007) foi utilizado o mesmo modelo de Miranda (2001) e Ynoue (2004), porém foram adicionados três estágios na fração nanométrica (nano-MOUDI), com D_{50} variando entre 0,010 e 18 μm , totalizando 15 estágios. No artigo de Vieira-Filho, Pedrotti e Fornaro (2016) a configuração do MOUDI utilizada foi igual à desta dissertação, com D_{50} variando de 0,020 a 18 μm . Todas as amostragens foram feitas no IAG/USP, exceto as do trabalho de Miranda (2001), as quais foram no prédio da Faculdade de Medicina da USP (FMUSP, localizado na Av. Dr. Arnaldo, 455, Cerqueira César, São Paulo, SP) no inverno de 1997, e no prédio do Instituto de Física da USP (IF/USP, localizado em frente ao IAG/USP) no verão de 1998. As amostragens de Albuquerque (2005) também não foram feitas no IAG/USP, mas no terraço do edifício principal do *campus* da Universidade Presbiteriana Mackenzie (localizada na Rua da Consolação, 930, Consolação, São Paulo, SP).

Na tese de Miranda (2001) as concentrações no inverno de 1997 foram maiores do que as do verão de 1998, devido ao inverno ter condições meteorológicas mais favoráveis a concentrações maiores de MP e à campanha desta estação ter sido feita em um local com tráfego de veículos mais intenso (FMUSP). Nas distribuições de tamanho no inverno foram observadas duas modas: a primeira oscilando entre os estágios com D_{50} 0,175 e 0,33 μm e a segunda no de 3,2 μm . Nas distribuições do verão, os picos foram encontrados nos estágios 0,175 e 3,2 μm , semelhantes aos do inverno. Na média de cada período, os picos estavam localizados nos estágios de 0,33 e 3,2 μm no inverno e em 0,18 e 3,2 μm no verão, e as concentrações mais altas foram as do estágio 3,2 μm de ambos os períodos (Miranda, 2001).

No trabalho de Ynoue (2004) a amostragem foi feita entre 03 e 11 de agosto de 1999, dividida em período diurno e noturno, exceto no fim de semana que foi de

24 h. Foi observado que as concentrações em massa diurnas foram cerca de 1,3 vezes maiores do que as noturnas, o que mostrou a formação de aerossol secundário no MP fino por reações fotoquímicas e também o fato de ter maior tráfego de veículos próximo ao local de amostragens (IAG/USP) durante o dia. Foram observadas nas distribuições de tamanho em massa médias as modas de nucleação no estágio das partículas com D_{50} menores do que $0,09 \mu\text{m}$, a de acumulação nas de $0,38 \mu\text{m}$ e a grossa nas de $6,2 \mu\text{m}$, sendo as maiores concentrações em massa médias observadas no estágio de $D_{50} 0,38 \mu\text{m}$ durante o dia e à noite (Ynoue, 2004).

No estudo de Albuquerque (2005), as amostragens foram feitas a cada 12 h, divididas em período diurno (07 às 19 h) e noturno (19 às 07 h), nos dias 04 a 06 de agosto e 01 a 05 de setembro de 2003. Foi observada a influência das condições meteorológicas nas concentrações em massa de MP: nos dados do mês de agosto as concentrações foram maiores do que nos do mês de setembro, o que foi explicado por nos dias da amostragem em agosto ter ocorrido condição pré-frontal, em que foram observados ventos fracos e tempo seco devido à influência de um anticiclone, dificultando a dispersão dos poluentes. Nos dias da amostragem de setembro, foi observada a passagem de uma frente fria que causou a dispersão e diluição das partículas. Na média de todos os dados (Albuquerque, 2005), os picos de concentração em massa de MP foram observados nos estágios de $D_{50} 0,10 \mu\text{m}$ ($10,40 \pm 6,33 \mu\text{g.m}^{-3}$) e $5,6 \mu\text{m}$ ($8,34 \pm 7,21 \mu\text{g.m}^{-3}$).

Na dissertação de Oliveira (2007), foram coletadas amostras nos meses de agosto, setembro e outubro de 2005 com amostragens de 12 h no IAG/USP. Foram observados picos nas distribuições de tamanho de concentração em massa média nos $D_{50} 0,01$ ($1,5 \pm 1,0 \mu\text{g.m}^{-3}$), $0,32$ ($6,5 \pm 3,9 \mu\text{g.m}^{-3}$) e $10 \mu\text{m}$ ($5,4 \pm 2,3 \mu\text{g.m}^{-3}$), os quais estavam associados às modas dos núcleos de Aitken, acumulação e sedimentação, respectivamente. Foi observado que as concentrações noturnas foram maiores do que as diurnas, o que foi explicado pela menor altura da Camada Limite Planetária durante a noite (Oliveira, 2007).

Em Vieira-Filho et al. (2016) as amostragens com o MOUDI se deram no inverno de 2012 no IAG/USP. Foi observado um padrão bimodal na distribuição de tamanho em massa média normalizada, com a moda nas partículas finas mais larga

do que a das partículas grossas. Com relação às concentrações em massa médias nos estágios do MOUDI foram observados valores altos nos estágios das partículas $< 0,020$ ($3,71 \pm 2,92 \mu\text{g.m}^{-3}$), de $0,56$ ($3,19 \pm 2,53 \mu\text{g.m}^{-3}$) e de $3,2 \mu\text{m}$ ($3,29 \pm 1,76 \mu\text{g.m}^{-3}$, Vieira-Filho et al., 2016).

Através da análise desses trabalhos anteriores com o MOUDI no IAG/USP, é possível concluir que os maiores valores de concentração em massa média de MP foram sendo observados em estágios com D_{50} cada vez menores: $3,2 \mu\text{m}$ no inverno de 1997 e no verão de 1998 (Miranda, 2001), $0,38 \mu\text{m}$ de dia e à noite no inverno de 1999 (Ynoue, 2004), $0,32 \mu\text{m}$ (Oliveira, 2007) no inverno e início de primavera de 2005 e $< 0,020 \mu\text{m}$ no inverno de 2012 (Vieira-Filho et al., 2016). A exceção à ordem decrescente foi o trabalho de Albuquerque (2005) com amostragens no inverno de 2003, em que o estágio com a maior concentração foi o de $D_{50} 0,10 \mu\text{m}$. Todos sem exceção também apresentaram picos nas partículas mais grossas. Um fato interessante é que no trabalho de Ynoue (2004) foram encontradas maiores concentrações durante o dia, atribuídas ao tráfego mais intenso próximo ao local de amostragem nesse período e à formação de aerossol secundário por reações fotoquímicas, porém no de Oliveira (2007) foram durante a noite, atribuído a menor altura da Camada Limite Planetária.

2.3. Relações do MP com fenômenos e variáveis meteorológicos

Na escala sinótica, sistemas de alta pressão são conhecidos por aumentar a concentração de poluentes, por haver subsidência do vento vertical (figura 3 (a), Varejão-Silva, 2006) o que inibe o transporte a partir da superfície, enquanto que sistemas de baixa pressão diminuem a concentração de poluentes por haver convergência e ascendência de ventos durante sua atuação (figura 3 (b), Varejão-Silva, 2006). Sistemas de alta pressão também estão associados a ventos mais fracos próximos à superfície em comparação aos de baixa pressão, promovendo pouca dispersão horizontal (Jacobson, 2002). O transporte de poluentes pelos ventos pode fazer com que eles viajem longas distâncias, incluindo outros continentes (Jacobson, 2002).

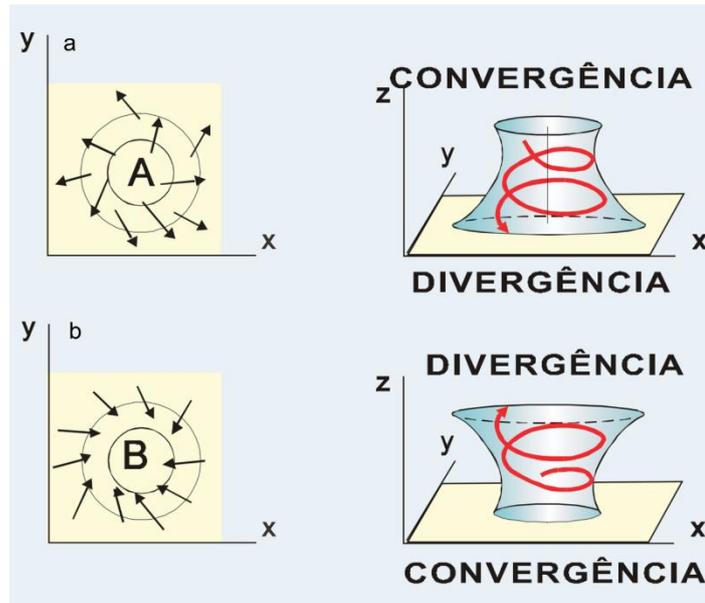


Figura 3: Ilustração do sistema de **(a)** alta pressão e de **(b)** baixa pressão no hemisfério sul, com os padrões de convergência e divergência em baixos e altos níveis e ocorrência de subsidência e ascendência, respectivamente (Varejão-Silva, 2006).

Na microescala, as concentrações podem ser alteradas pelas condições de estabilidade da atmosfera e pelas inversões de temperatura. Quando a atmosfera está estável, há a inibição dos movimentos verticais e conseqüentemente não há transporte dos poluentes próximos à superfície para maiores alturas. O oposto ocorre quando a atmosfera está instável, diminuindo a concentração de poluentes próximo à superfície. Em condições neutras, há ascendência, porém de forma muito devagar comparada a condições instáveis, o que dispersa pouco os poluentes (Jacobson, 2002). Inversões de temperatura são ocasionadas quando a superfície e o ar próximo a ela estão frios e a atmosfera acima dela está quente, com aumento de temperatura com o aumento da altura (figura 4 **(b)**, adaptada de Feltre, 2004). Isso faz com que os poluentes fiquem presos próximo à superfície, inibindo a dispersão na vertical (Jacobson, 2002). Quando não há inversão (figura 4 **(a)**, adaptada de Feltre, 2004) há maior transporte vertical dos poluentes e menores concentrações próximo à superfície.

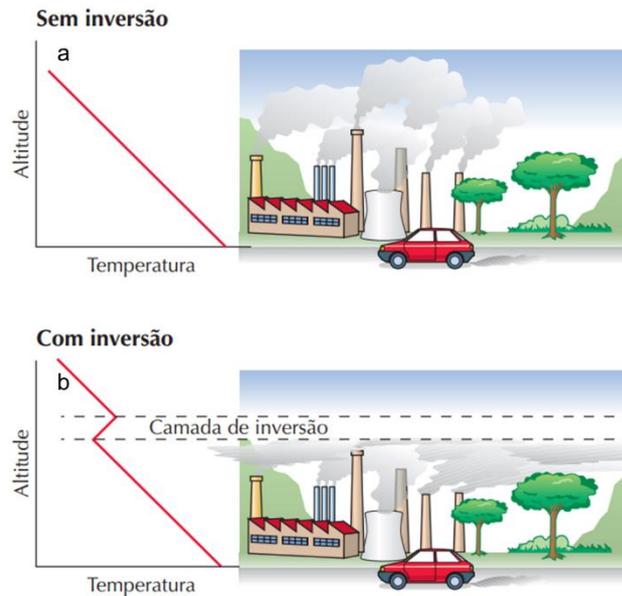


Figura 4: Perfis verticais de temperatura em uma atmosfera **(a)** sem e **(b)** com inversão térmica e os efeitos na dispersão de poluentes (adaptada de Feltre, 2004).

Com relação às variáveis meteorológicas, a temperatura na superfície pode afetar a concentração dos poluentes, incluindo o MP, de três formas (Jacobson, 2002): alta temperatura na superfície leva a uma maior altura da Camada de Inversão, enquanto temperatura baixa leva a uma menor altura da Camada de Inversão e da profundidade de mistura; seu efeito na velocidade do vento, aumentando a convecção, e misturando o ar próximo da superfície com o logo acima, e também aumentando a velocidade do vento horizontal próximo à superfície; e alterando a taxa de vários processos, como de emissões biogênicas pela vegetação, reações químicas e conversão gás-partícula (Jacobson, 2002). Os ventos podem transportar partículas para locais distantes de suas fontes e de áreas de emissão para áreas mais limpas. Somado a esse efeito, também podem atuar ressuspendendo partículas do solo (Jacobson, 2002).

Alguns trabalhos analisaram os efeitos das variáveis meteorológicas na concentração de MP. Tai, Mickley e Jacob (2010), analisaram a correlação entre $MP_{2,5}$ e variáveis meteorológicas com dados de 1998 a 2008 nos EUA. Foi encontrado que temperatura esteve positivamente correlacionada com $MP_{2,5}$. Precipitação e velocidade do vento estiveram negativamente correlacionadas. A primeira devido à deposição úmida de partículas que agiram como NCN e às que

foram lavadas abaixo da base da nuvem e a segunda à maior diluição. Umidade relativa foi correlacionada positivamente com $MP_{2,5}$ no nordeste e meio-oeste do país, mas negativamente no sudeste e no oeste (Tai et al., 2010).

Nas principais cidades do Vale Central-Sul do Chile durante a estação fria (maio a agosto) entre 2014 e 2016 (Yáñez et al., 2017), foi observado que a temperatura mínima foi a variável com melhor correlação com o $MP_{2,5}$ (negativa) e a amplitude térmica com o MP grosso (positiva). Umidade relativa esteve mais fortemente correlacionada com o MP grosso do que com o fino, tendo correlações positivas e negativas. Valores altos desta variável desfavorecem a ressuspensão de partículas. Velocidade do vento teve correlações negativas com o MP fino e com o grosso (Yáñez et al., 2017).

No Brasil, Santos et al. (2019) avaliaram as relações do $MP_{2,5}$ com as condições meteorológicas em Belo Horizonte, MG, do inverno de 2007 ao outono de 2008. Foi observado que precipitação e umidade relativa estavam correlacionadas negativamente com o MP fino, com boa significância estatística (valor-p < 0,05). Com relação ao vento, não foi possível explicar a sua relação com o $MP_{2,5}$ devido aos baixos valores de correlação com pouca significância estatística (Santos et al., 2019).

Em amostragens de MP_2 (MP com diâmetro aerodinâmico menor ou igual a 2 μm) de 12 h todos os dias entre 13 de junho e 2 de setembro de 1994 na Região Metropolitana de São Paulo (RMSP, Sánchez-Ccoyllo & Andrade, 2002), foi observado que o dia com a menor concentração em massa de MP_2 também registrou baixa temperatura, alta umidade relativa, ventos intensos e alta precipitação, associados a uma frente fria, a qual dispersa e dilui os poluentes. O dia com a maior concentração de MP_2 registrou alta temperatura, baixa umidade relativa, ausência de precipitação e ventos fracos. Neste dia foi registrada uma forte inversão térmica, a qual fez com que os poluentes ficassem mais concentrados próximo à superfície (Sánchez-Ccoyllo & Andrade, 2002).

Santos, Reboita e Carvalho (2018), relacionaram temperatura, umidade relativa, velocidade e direção do vento com MP_{10} no Estado de São Paulo (dados da CETESB das estações de qualidade do ar Ibirapuera, Pinheiros, Cubatão, Bauru e Paulínia) no período de 2005 a 2014. A maior correlação obtida de MP_{10} foi com a

umidade relativa, exceto nas estações de Cubatão e Pinheiros, as quais as maiores correlações foram com as características do vento. As maiores correlações com umidade relativa foram negativas, o que foi atribuído à precipitação. Nas estações de Bauru e Cubatão, os ventos zonais tiveram correlações positivas com o MP₁₀, provavelmente por exercerem transporte das regiões poluidoras para os locais de amostragem. As demais estações analisadas tiveram correlações negativas com essa variável, provavelmente por ela atuar transportando as partículas do local de amostragem para outras localidades. Com relação ao vento meridional, Cubatão, Ibirapuera e Pinheiros tiveram correlações positivas. Um fator citado para as correlações positivas foi o efeito de ressuspensão das partículas do solo pelo vento. As correlações com temperatura foram baixas e dependendo da estação, tiveram diferentes sinais (Santos et al., 2018).

3. Objetivos

Para analisar a distribuição de tamanho da concentração em massa de MP na RMSP e de sua composição química, e tendo em vista que não houve trabalhos que relacionaram as concentrações em massa de MP de diferentes frações de tamanho com as variáveis meteorológicas nesta região, os objetivos deste trabalho são:

- Analisar as distribuições estatísticas das concentrações em massa, de BC, elementos e íons em cada estágio de partículas amostrado;
- Fazer o balanço de massa das diferentes faixas de tamanho;
- Analisar as distribuições de tamanho em massa de alguns períodos amostrados e suas relações com as variáveis meteorológicas;
- Estudar a correlação linear entre a concentração em massa das diferentes frações de tamanho com as variáveis meteorológicas.

4. Metodologia

4.1. Região de estudo

A amostragem de MP foi feita no terraço do prédio principal do IAG/USP, localizado na Rua do Matão, 1226, Cidade Universitária, São Paulo, SP, Brasil, CEP 05508-090, o qual está dentro da RMSP, e esta na porção leste do estado de São Paulo (figura 5, Google Earth, 2018). O IAG/USP está dentro de uma área com vegetação, mas circundada por áreas urbanizadas, com a Marginal Pinheiros e importantes vias de grande circulação próximas, e a aproximadamente 70 km do Oceano Atlântico (Google Earth, 2018).

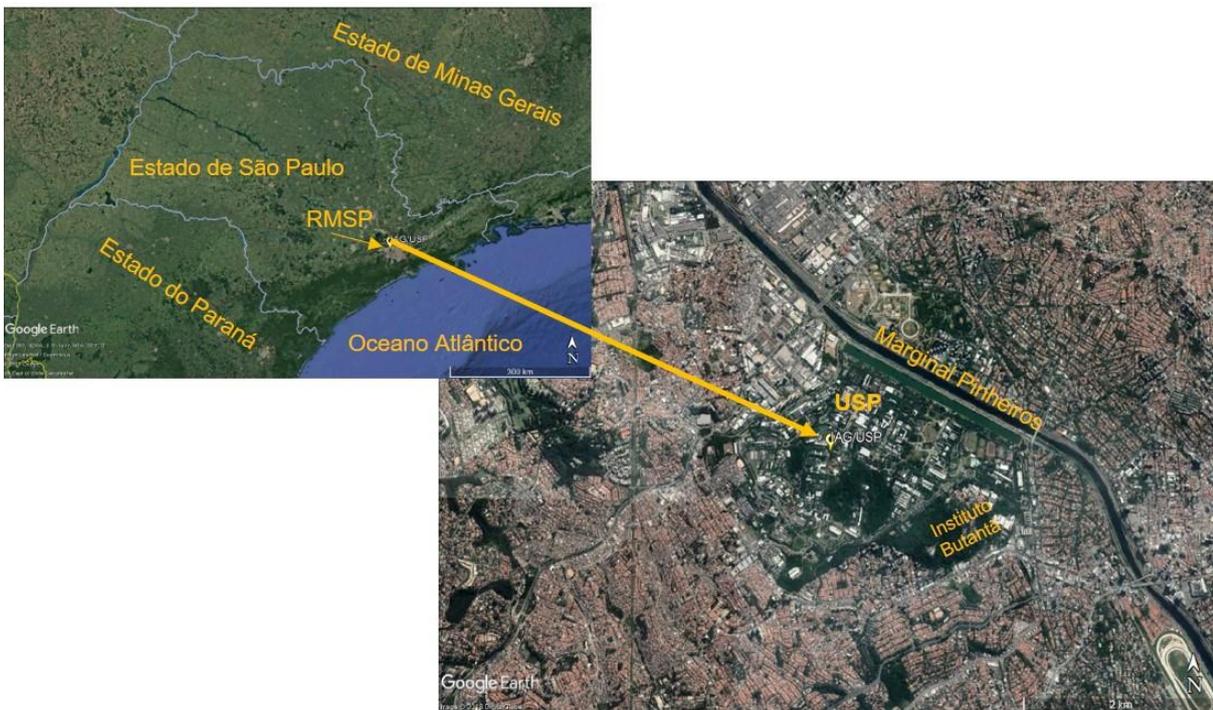


Figura 5: Imagem de satélite do estado de São Paulo com as indicações dos estados de Minas Gerais e Paraná, do Oceano Atlântico e da RMSP; e do local de amostragens com indicação da Marginal Pinheiros e do Instituto Butantã (Google Earth, 2018).

Analisando os dados geográficos (tabela 2) e econômicos (tabela 3) da RMSP, pode-se concluir que ocupa aproximadamente 3% da área do Estado de São Paulo, sua altitude varia entre 720 e 1100 m, tem 39 municípios e representava aproximadamente 47% da população do Estado de São Paulo e 10% da brasileira em 2017 (tabela 2). Seu Produto Interno Bruto (PIB) foi aproximadamente 54% do

Estado de São Paulo e 18% do nacional em 2015 (tabela 3). Sua frota circulante estimada em 2017 foi 48% em relação à do estado, e a da cidade de São Paulo foi 63% em relação à da RMSPP (tabela 3). Caminhões e ônibus urbanos lideraram as emissões de MP no Estado de São Paulo no mesmo ano, sendo responsáveis por 64% e 12%, respectivamente (CETESB, 2018).

Tabela 2: Características geográficas da RMSPP.

Característica geográfica	Valor
Latitude ¹	-23,5489°
Longitude ¹	-46,6388°
Área ²	7946,96 km ²
Altitude ³	720-1100 m
Número de municípios ⁴	39
População em 2017 ²	21.571.281

1 – Dados da cidade de São Paulo obtidos de DBCity.com (2019)

2 – Dados do Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) citados por Empresa Paulista de Planejamento Metropolitano S.A (Emplasa, 2019)

3 – Dados da Prefeitura do Município de São Paulo (PMSP, 2002) citados por Nobre e Young (2011)

4 – Nobre e Young (2011)

Tabela 3: Características econômicas da RMSPP.

Característica econômica	Valor
PIB ¹	R\$ 1.056.948.121.000,00
Automóveis ²	5.249.040
Veículos Comerciais Leves ²	929.262
Caminhões ²	173.753
Ônibus ²	55.402
Motocicletas ²	875.347

1 – Dado de 2015 do IBGE citado por Emplasa (2019)

2 – Estimativas das frotas circulantes em 2017 (CETESB, 2018)

4.2. Amostragem e análises físicas e químicas

O amostrador utilizado para coletar o MP foi o MOUDI (modelo 110-R, MSP Corporation, EUA, figura 6), o qual é um impactador em cascata com 12 estágios (tabela 4, Manual do Usuário). Do estágio I ao 10A foram utilizados filtros de policarbonato (Whatman plc, Reino Unido) e no AF, filtros de Teflon (Pall

Corporation, EUA), ambos com 47 mm de diâmetro, e o primeiro com 0,4 μm e o segundo com 2 μm de poro. O MOUDI foi montado no terraço do prédio principal do IAG/USP e a ele foram acoplados uma bomba a vácuo (modelo G21DX, General Electric Co., EUA) para que o ar passasse por seus estágios e dois medidores de fluxo de ar, um analógico (modelos G1 e G1.6, LAO Indústria, Brasil) e o outro digital (modelo PowerPod-400, Teledyne Hastings Instruments, EUA). Foram coletadas amostras em 31 dias (24 h, 31 conjuntos), sendo oito no inverno de 2017 e 23 no inverno de 2018 (Apêndice A), com um total de 372 filtros amostrados. Cada conjunto de filtros amostrados foi identificado com a sigla MD começando pelo 01 e terminando no 31, seguindo a sequência de amostragem (Apêndice A). Antes e após as amostragens, os filtros foram pesados duas vezes em sala com temperatura e umidade relativa controladas (22°C e 45%, respectivamente) com balança micro analítica de 1 μg de habilidade de leitura (modelo MX5, Mettler Toledo, EUA). Após as pesagens, foram calculadas as médias dos dois valores para representar a massa do filtro limpo e a massa do filtro com as partículas e a diferença entre elas foi dividida pelo volume de ar amostrado para obtenção da concentração em massa de MP.



Figura 6: Partes internas e torre onde ficavam os filtros (cilindro marrom) do MOUDI. Abaixo estava o medidor de fluxo de ar digital.

Tabela 4: Estágios do MOUDI com seus respectivos diâmetros de corte (D_{50}) e intervalos de tamanho das partículas amostradas (Manual do Usuário).

Estágio	Diâmetro de Corte (D_{50} , μm)	Intervalo de Tamanho (μm)
I	18	10-18
1A	10	5,6-10
2A	5,6	3,2-5,6
3A	3,2	1,8-3,2
4A	1,8	1,0-1,8
5A	1,0	0,56-1,0
6A	0,56	0,32-0,56
7A	0,32	0,18-0,32
8A	0,18	0,10-0,18
9A	0,10	0,056-0,10
10A	0,056	0,020-0,056
AF	<0,020	<0,020

Após as medidas de massa, foram feitas as de refletância para obtenção das concentrações de BC nos filtros. Foi utilizado um refletômetro ótico (modelo EEL43M, EEL, Reino Unido) e foram realizadas duas medidas, sendo a média aritmética delas o valor de refletância considerado. Então, os valores médios de refletância foram utilizados em uma fórmula empírica (equação 1) para obtenção das concentrações de BC em $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, em que R é o valor médio de refletância (%) e V é o volume de ar amostrado (m^3).

$$[\text{BC}] = \frac{82,794 - 73,206 \cdot \log(R) + 15,901 \cdot (\log(R))^2 \cdot 5,07}{V} \quad (1)$$

Para obtenção das concentrações elementares, foi utilizada a técnica de fluorescência de raios-X (modelo EDX 700HS, Shimadzu Corp., Japão), e para as concentrações dos íons solúveis em água, a técnica de cromatografia iônica (modelo 850, Metrohm, Suíça). Para esta última análise, as amostras foram previamente preparadas através da submersão dos filtros em 10 ml de água ultrapura (modelo Master System, Gehaka, Brasil para as amostras dos conjuntos MD01 a MD25 e modelo Master WFI, Gehaka, Brasil para os conjuntos MD26 a MD31) em tubos plásticos com tampa, os quais depois foram agitados por 1,5 h em mesa agitadora (Q-225-11, Quimis Aparelhos Científicos, Brasil) e as soluções foram filtradas em

filtros com 0,22 μm de poro (modelo PVDF 0,22 μm , GVS do Brasil Ltda., Brasil). As amostras líquidas foram conservadas no freezer até a realização das análises. Dos dados obtidos com essa análise, foram descontadas as médias das concentrações dos íons dos filtros brancos, considerando os dois diferentes tipos utilizados e os diferentes anos amostrados, e os valores de concentração negativos e nulos foram substituídos pela metade do menor valor positivo encontrado para determinado íon.

4.3. Dados da CETESB

As concentrações médias mensais de MP_{10} em locais próximos ao ponto de amostragem foram calculadas a partir dos dados de concentração média horária da Estação de Qualidade do Ar da CETESB de Pinheiros e as de $\text{MP}_{2,5}$, além desta, dos da Cidade Universitária – USP – Ipen (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).

4.4. Parâmetros dos boxplots

Nos gráficos do tipo boxplot foram definidos os parâmetros da figura 7. Optou-se por mostrar os percentis de 5 e 95% junto aos de 25 e 75% para se obter melhor a informação de como foram as distribuições e a relação delas com os extremos.

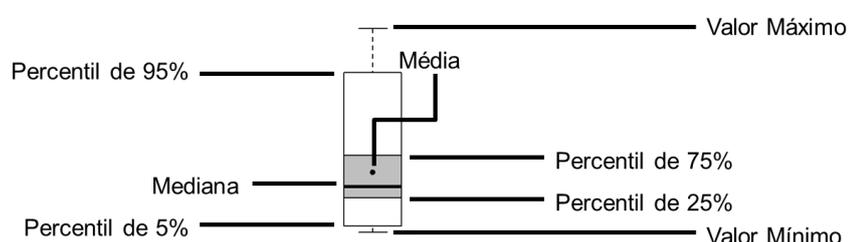


Figura 7: Parâmetros dos boxplots utilizados neste trabalho.

4.5. Balanço de Massa

O balanço de massa consiste em determinar as porcentagens das concentrações de alguns compostos na concentração em massa do MP ,

considerando que os elementos estão presentes nas partículas, predominantemente, na forma de óxidos no estado de oxidação mais alto do elemento, por exemplo, S como o ânion SO_4^{2-} , Zn como ZnO e Fe como Fe_2O_3 (óxido de ferro (III), tabela 5). No caso do presente trabalho, fizeram-se essas análises para cada estágio de MP amostrado. Também se considerou BC e os íons nas concentrações em que foram calculados e medidos através da análise de cromatografia, sendo todos com fator de conversão (FC) igual a 1, ou seja, o íon estava no estado de oxidação ou composto no qual existe na atmosfera predominantemente, exceto o Ca^{2+} e o Mg^{2+} que foram analisados por cromatografia de íons, mas no MP estão presentes como carbonato e óxido, respectivamente (tabela 5). No estudo de Andrade (1993), o P_2O_5 foi considerado presente somente nas partículas finas, porém neste trabalho decidiu-se considerá-lo nas partículas grossas também. Para converter os elementos ou íons que não estão em sua forma predominante no MP foram utilizados os fatores de conversão apresentados na tabela 5. Para ilustrar os cálculos dos fatores de conversão, são mostradas como exemplo as fórmulas do Fe para Fe_2O_3 e do Si para SiO_2 (equações 2 e 3), em que MM é a massa molar do composto, elemento ou íon ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Em todos esses cálculos foram utilizadas as concentrações médias de massa, elementos e íons.

Tabela 5: Fatores de conversão (FC) para os elementos/íons com seus respectivos óxidos considerados (ou carbonato no caso do Ca²⁺).

Elemento/Íon	Composto Convertido	FC
Fe	Fe ₂ O ₃ ^a	1,43
Al	Al ₂ O ₃ ^a	1,89
Si	SiO ₂ ^a	2,14
Ca ²⁺	CaCO ₃ ^b	2,50
Mg ²⁺	MgO ^b	1,66
P	P ₂ O ₅ ^b	2,29
Ti	TiO ₂ ^a	1,67
Mn	MnO ₂ ^b	1,58
Zn	ZnO ^a	1,24
Ni	NiO ^b	1,27

a – Macias et al. (1980)

b – Andrade (1993)

$$FC_{Fe_2O_3} = \frac{MM_{Fe_2O_3}}{2 \cdot MM_{Fe}} \quad (2)$$

$$FC_{SiO_2} = \frac{MM_{SiO_2}}{MM_{Si}} \quad (3)$$

4.6. Dados meteorológicos

Os dados utilizados de temperatura, pressão, umidade relativa, umidade específica, precipitação, direção e velocidade do vento na superfície são da Estação Meteorológica do IAG/USP, localizada no Parque de Ciência e Tecnologia da USP (Av. Miguel Stéfano, 4200, Água Funda, São Paulo, SP, Brasil, CEP 04301-904), a aproximadamente 15 km em linha reta do IAG/USP (Google Earth, 2019).

Para determinar as alturas da Camada Limite Planetária, a qual recebe o nome de Camada Limite Convectiva durante o dia e Camada Limite Estável durante a noite, e da Camada de Mistura Residual, foram utilizados os dados de temperatura potencial, razão de mistura de vapor d'água, temperatura, temperatura potencial virtual, e velocidade e direção do vento em cada altura, obtidos a partir dos dados de radiossondagens realizadas no Aeroporto Campo de Marte às 00Z e às 12Z (21 e 9

h no horário local, respectivamente), a aproximadamente 12 km em linha reta do IAG/USP (Google Earth, 2019), disponíveis no site da Universidade de Wyoming (University of Wyoming: College of Engineering, 2019).

Para determinar a altura da Camada Limite Convectiva, da Camada Limite Estável e da Camada de Mistura Residual, foi utilizado como referência o método visual, que consiste em comparar os perfis verticais de temperatura potencial (θ) e umidade específica (q , obtido a partir dos dados de razão de mistura de vapor d'água (w) substituídos na equação 4, PennState – College of Earth and Mineral Sciences, 2019) das radiossondagens com os idealizados, que seriam observados sobre uma superfície continental horizontalmente homogênea e de topografia plana (figura 8 para Camada Limite Convectiva e figura 9 para Camada Limite Estável e Camada de Mistura Residual, adaptadas das notas de aula da disciplina ACA0321 – “Micrometeorologia” citados por Sánchez, 2017). A altura da Camada Limite Convectiva foi estimada como o nível da base da Camada de Entranhamento (figura 8, Kumar, 1979; Dayan, Shenhav, & Graber, 1988; Myrick, Sakiyama, Angle, & Sandhu, 1994; Fisch et al., 2004), a da Camada Limite Estável como o do topo da Camada de Inversão Térmica de Superfície (figura 9, Yu, 1978; Coulter, 1990; Seidel, Ao, & Li, 2010; Wang & Wang, 2016) e a da Camada de Mistura Residual como a base da Camada de Inversão (figura 9), a qual é uma boa estimativa da máxima altura da Camada Limite Convectiva na ausência de subsidência (Valença, 2013).

$$q = \frac{w}{1 + w} \quad (4)$$

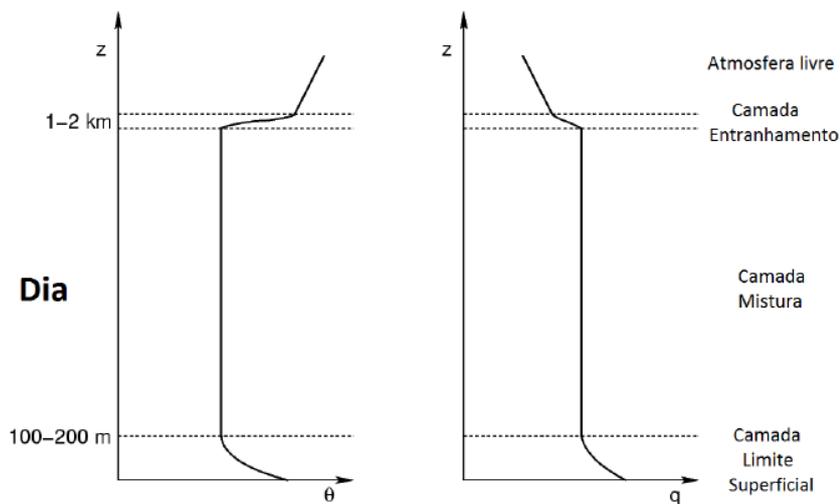


Figura 8: Perfis verticais idealizados (superfície continental horizontalmente homogênea e de topografia plana) de temperatura potencial (θ) e umidade específica (q) durante o dia para determinação da altura da Camada Limite Convectiva (adaptado das notas de aula da disciplina ACA0321 – “Micrometeorologia” citado por Sánchez, 2017).

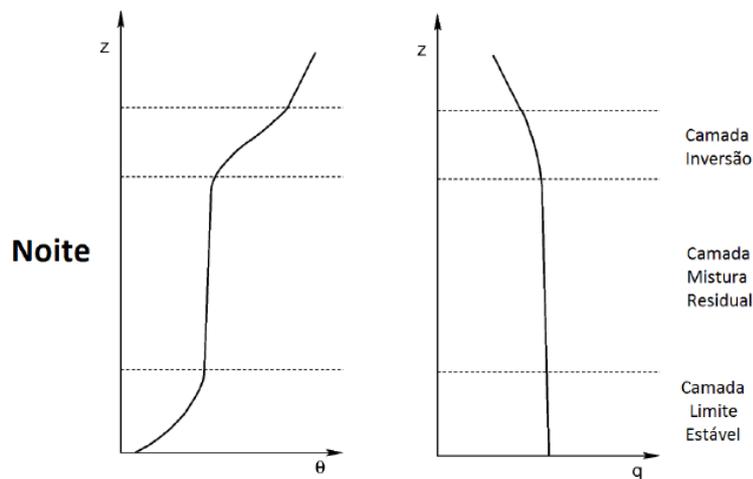


Figura 9: Perfis verticais idealizados (superfície continental horizontalmente homogênea e de topografia plana) de temperatura potencial (θ) e umidade específica (q) durante a noite para determinação das alturas da Camada Limite Estável e da Camada de Mistura Residual (adaptado das notas de aula da disciplina ACA0321 – “Micrometeorologia” citado por Sánchez, 2017).

Para auxiliar na identificação dessas alturas foi utilizado o perfil vertical de temperatura (figura 10, adaptado de Wallace & Hobbs, 2006, citado por Sánchez, 2017) e a expressão *bulk* do número de Richardson (Ri_B) em cada altura (z (m), equação 5, Seibert et al., 2000), em que g é a aceleração da gravidade ($9,8 \text{ m.s}^{-2}$),

θ_{vs} é a temperatura potencial virtual na superfície, $\theta_v(z)$ é a temperatura potencial virtual na altura z , e $u(z)$ e $v(z)$ são as componentes zonal e meridional do vento horizontal na altura z , calculadas a partir das equações 6 e 7 respectivamente, em que VV e D são a velocidade e a direção do vento horizontal. No caso do perfil vertical de temperatura, a altura da Camada Limite Convectiva é a base da Camada de Entranhamento (CE, figura 10 à esquerda, Seidel et al., 2010), a da Camada Limite Estável (CLE) é o topo da Camada de Inversão Térmica de Superfície (figura 10 à direita, Yu, 1978; Coulter, 1990) e a da Camada de Mistura Residual (CMR) é a da base da Camada de Inversão (CI, figura 10 à direita). No método da expressão *bulk* do número de Richardson (Ri_B), a altura da Camada Limite Convectiva e da Camada Limite Estável foi estimada como a que o Ri_B foi igual ou maior do que o Ri_B crítico em pelo menos dois níveis consecutivos (Cuxart et al., 2000). O Ri_B crítico diurno utilizado foi 0,17 e o noturno 0,02, os quais foram os calculados para a RMSP (Sánchez, 2017). Apesar de ter sido estimada a altura da Camada Limite Estável, esta não foi utilizada para as análises, sendo apenas auxiliar na identificação da Camada de Mistura Residual.

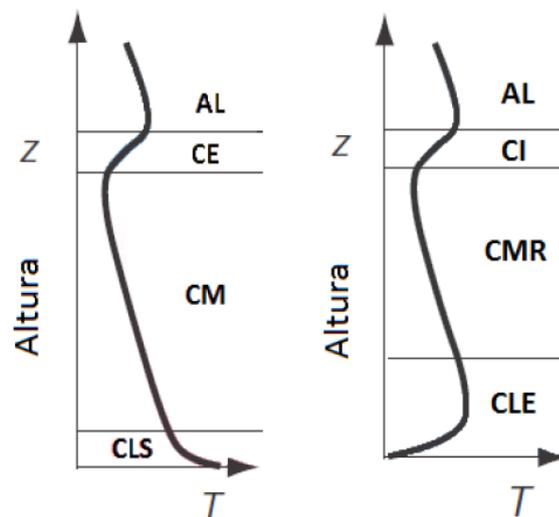


Figura 10: Perfis verticais idealizados de temperatura (T) durante o dia (à esquerda) e à noite (à direita) para determinação das alturas da Camada Limite Convectiva (CLC), da Camada Limite Estável (CLE) e da Camada de Mistura Residual (CMR, Adaptado de Wallace & Hobbs, 2006, citado por Sánchez, 2017). Estão representadas também a Atmosfera Livre (AL), a Camada de Entranhamento (CE), a Camada de Mistura (CM), a Camada Limite Superficial (CLS) e a Camada de Inversão (CI).

$$Ri_B(z) = \frac{g \cdot z}{\theta_{vs}} \cdot \frac{\theta_v(z) - \theta_{vs}}{(u(z))^2 + (v(z))^2} \quad (5)$$

$$u = -|VV| \cdot \text{sen} \left[\frac{\pi}{180^\circ} \cdot D(^{\circ}) \right] \quad (6)$$

$$v = -|VV| \cdot \text{cos} \left[\frac{\pi}{180^\circ} \cdot D(^{\circ}) \right] \quad (7)$$

As cartas sinóticas e imagens de satélite (realçada do satélite *Geostationary Operational Environmental Satellite* (GOES) 13 para 2017 e do canal 13 do GOES 16 para 2018), utilizadas para verificar a passagem de sistemas frontais no estado de São Paulo foram obtidas através do site do Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (CPTEC/INPE, 2019; DSA (CPTEC/INPE), 2019).

4.7. Análise de correlação linear entre as concentrações em massa nos diferentes estágios do MOUDI e as variáveis meteorológicas

Nesta análise foram utilizados os dados de concentração em massa de MP em cada estágio, e as médias de temperatura, pressão, umidade relativa, umidade específica e velocidade do vento na superfície, o acumulado de precipitação e a estimativa da altura da Camada Limite Convectiva considerando cada período amostrado dos conjuntos de filtros (os dados referentes às variáveis meteorológicas estão no Apêndice G). O método de correlação escolhido foi o do Coeficiente de Correlação Linear de Pearson (Costa Neto, 1977), o qual indica o grau de correlação linear entre duas variáveis. Seus valores são dados no intervalo -1 a 1, em que -1 é a correlação linear negativa perfeita (quando determinada variável aumenta, a outra diminui) e 1 é a correlação linear positiva perfeita (quando determinada variável aumenta, a outra aumenta). Quando esse valor é zero, não há relação linear entre as variáveis. Eles foram calculados conforme a equação 8, em que r é o coeficiente de correlação de Pearson, x_i e y_i são cada dado das variáveis X e Y , e \bar{x} e \bar{y} são as médias dos dados das variáveis X e Y . Os valores- p , os quais indicam os níveis de significância estatística das correlações, também foram calculados considerando as

distribuições t de Student e Fisher-Snedecor. Através da tabela de escala de significância de Fisher (Fisher, 1954), o valor-p de referência adotado foi 0,05, o qual indica uma significância estatística moderada.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} = \frac{\text{cov}(X,Y)}{\sqrt{\text{var}(x) \cdot \text{var}(y)}} \quad (8)$$

4.8. Pacotes da linguagem de programação R utilizados nas análises dos dados

Para fazer as análises dos dados, foi escolhida a linguagem de programação R e o software RStudio. Para leitura dos dados, os quais estavam em arquivos Excel, foi utilizado o pacote “readxl”. Os demais pacotes utilizados para cada tipo de análise foram:

- Figuras 11 e 13 a 18: “qboxplot”, “Hmisc” e “lubridate”, este último somente para a figura 11;
- Figuras 12, 19, 20 e 23 a 29: “ggplot2” e “reshape2”, este último somente para a figura 12;
- Figura 30 e tabela 7: “corrplot” e “Hmisc”.

5. Resultados e discussões

Com o fim de comparar a evolução das concentrações em massa de amostragens feitas com o MOUDI na RMSP ao longo dos anos, foi feita a tabela 6 que mostra as concentrações em massa médias em cada D_{50} de cada trabalho, o MP Fino (MPF) e o MP Total (Miranda, 2001; Ynoue, 2004; Albuquerque, 2005; Oliveira, 2007; Vieira-Filho et al., 2016; presente estudo). Exceto um conjunto de amostragens no verão de 1998 (fevereiro) e o final da amostragem de 2005 no início da primavera (fim de setembro a 17 de outubro), todas as outras foram realizadas ao longo do inverno. As durações delas foram de 12 horas ou menos, exceto 2012 e 2017-2018 que foram de 24 h, principalmente, no inverno de 1997 em que se observou entupimento do sistema. Apesar da diferença no número de amostras entre os estudos, sendo apenas 4 amostras de 1997 e o maior número de amostras no presente estudo com 31, observa-se pelo menos uma moda no MP fino e uma no grosso para todos os conjuntos de dados, com variações nos estágios em que os máximos ocorrem (0,056, 0,32 e 3,2 μm em 1997; 0,18 e 3,2 μm em 1998; 0,10 e 5,6 μm em 1999 e 2003; < 0,020, 0,32, 1,8 e 10 μm em 2005; < 0,020, 0,56 e 3,2 μm em 2012; e <0,020, 0,32 e 3,2 μm em 2017-2018, tabela 6). Também é possível observar diminuição das concentrações em massa do MPF e as totais nos dois últimos períodos (18,63 e 27,86 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 2012 e 22,7 e 32,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 2017-2018, respectivamente) em relação aos anteriores (61,33 e 85,76 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 1997; 23,48 e 41,86 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 1998; 71,0 e 104,4 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 1999; 41,81 e 62,31 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 2003; e 34,7 e 52,7 $\mu\text{g.m}^{-3}$ em 2005, respectivamente), sendo menores até do que as de 1998, em que os experimentos foram realizados no verão, tipicamente mais chuvoso e com melhores condições para dispersão de poluentes (tabela 6).

Tabela 6: Concentração em massa média \pm desvio padrão para cada estágio do MOUDI de dados de trabalhos anteriores e do presente estudo feitos na RMSP.

D ₅₀	Concentração em massa						
	μm	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$					
	1997 ¹	1998 ^{1a}	1999 ²	2003 ³	2005 ⁴	2012 ⁵	2017-2018 ⁶
18					4,4 \pm 1,8	1,07 \pm 0,45	1,51 \pm 1,08
10			9,4	6,65 \pm 3,07	5,4 \pm 2,3	2,16 \pm 0,84	2,52 \pm 2,27
5,6	9,14 \pm 4,04 ^b	6,86 \pm 1,67 ^b	12,4 ^d	8,34 \pm 7,21	4,5 \pm 1,2	2,71 \pm 1,36	2,73 \pm 1,71
3,2	15,29 \pm 3,73	11,51 \pm 1,23	11,6	5,51 \pm 2,13	3,7 \pm 1,2	3,29 \pm 1,76	3,21 \pm 2,41
1,8	6,90 \pm 1,11	3,98 \pm 1,07	9,1	4,79 \pm 2,35	4,3 \pm 3,2	1,88 \pm 0,90	2,49 \pm 2,04
1,0	6,05 \pm 1,33	2,51 \pm 0,92	9,8	4,20 \pm 2,22	4,2 \pm 4,5	1,56 \pm 0,89	2,71 \pm 1,82
0,56	10,96 \pm 4,92	2,90 \pm 1,66	10,6	7,04 \pm 3,17	3,5 \pm 1,7	3,19 \pm 2,53	3,56 \pm 2,09
0,32	13,66 \pm 5,95	4,26 \pm 1,55	12,7	8,71 \pm 2,95	6,5 \pm 3,9	3,17 \pm 1,69	4,64 \pm 2,88
0,18	11,58 \pm 2,52	5,63 \pm 2,49			4,5 \pm 2,2	2,81 \pm 1,54	3,27 \pm 2,74
0,10	5,51 \pm 1,43	2,88 \pm 1,79	17,7	10,40 \pm 6,33	4,5 \pm 2,5	1,72 \pm 0,89	2,30 \pm 2,33
0,056	6,67 \pm 2,95 ^c	1,32 \pm 0,55 ^c	11,2	6,68 \pm 4,79	3,0 \pm 2,9	0,59 \pm 0,28	1,46 \pm 1,19
< 0,020					4,2 ^e	3,71 \pm 2,92	2,27 \pm 1,27
MPF^f	61,33	23,48	71,0	41,81	34,7	18,63	22,7
MP Total^g	85,76	41,86	104,4	62,31	52,7	27,86	32,7

1 – Miranda (2001)

2 – Ynoue (2004)

3 – Albuquerque (2005)

4 – Oliveira (2007)

5 – Vieira-Filho et al. (2016)

6 – Presente estudo

a) Faltaram os dados de um período de amostragem

b) MP com D₅₀ > 3,2 μm

c) MP com D₅₀ < 0,10 μm

d) MP com D₅₀ 6,2 μm

e) Soma das concentrações médias dos estágios com D₅₀ \leq 0,032 μm

f) Soma dos estágios com D₅₀ \leq 1,8 μm

g) Soma de todos os estágios

Para avaliar como foram as concentrações de MP₁₀ e de MP_{2,5} mensalmente nos anos de 2017 e 2018 próximas ao local de estudo, escolheu-se os dados das estações da CETESB de Pinheiros e Cidade Universitária – USP – Ipen. O MP₁₀ medido em Pinheiros e o MP_{2,5} medido em Pinheiros e na Cidade Universitária apresentaram máximos de concentração média no inverno tanto para 2017 quanto para 2018 (figura 11 e Apêndice B), indicando a importância dos períodos em que o presente estudo foi realizado.

As maiores médias mensais calculadas a partir das concentrações médias horárias de MP_{2,5} da estação Cidade Universitária – USP – Ipen ocorreram em

setembro de 2017 ($28,4 \pm 17,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, figura 11 **(a)** e Apêndice B) e em julho de 2018 ($30,8 \pm 21,4 \mu\text{g.m}^{-3}$), sendo que julho de 2018 coincidiu em ser o mês com a maior concentração média horária máxima ($124 \mu\text{g.m}^{-3}$ às 05:00 do dia 21 de julho de 2018). Em 2017, o mês com a maior concentração média horária foi outubro ($133 \mu\text{g.m}^{-3}$ às 15:00 do dia 25 de outubro de 2017, Apêndice B). Através dos boxplots (figura 11 **(a)**) é possível notar que setembro em 2017 e julho em 2018 foram os meses com distribuição estatística com maior variabilidade dos dados entre os percentis de 5 e 95% em comparação com os outros meses de seus respectivos anos.

A maior concentração média mensal de $\text{MP}_{2,5}$, calculada a partir dos dados de concentração média horária da estação da CETESB de Pinheiros ocorreu em junho em 2017 ($19,1 \pm 14,4 \mu\text{g.m}^{-3}$, figura 11 **(b)** e Apêndice B) e em julho em 2018 ($30,8 \pm 22,5 \mu\text{g.m}^{-3}$). Podem ter ocorrido concentrações médias mensais mais altas em agosto e setembro do que em junho de 2017, mas devido à falta de dados nesses meses, não pôde ser feita essa verificação. No caso do MP_{10} , ocorreram em setembro em 2017 ($46,3 \pm 22,8 \mu\text{g.m}^{-3}$, figura 11 **(c)** e Apêndice B) e em julho em 2018 ($50,9 \pm 32,1 \mu\text{g.m}^{-3}$). Os valores máximos horários de $\text{MP}_{2,5}$ ocorreram em 30 de junho de 2017 às 04:00 ($65,0 \mu\text{g.m}^{-3}$, Apêndice B) e em 21 de julho de 2018 às 07:00 ($111 \mu\text{g.m}^{-3}$) e os de MP_{10} , em 03 de março de 2017 às 05:00 ($192 \mu\text{g.m}^{-3}$) e em 23 de junho de 2018 às 09:00 ($181 \mu\text{g.m}^{-3}$). Também foi possível observar a falta de simetria nas distribuições de cada mês de ambos os anos para MP_{10} e $\text{MP}_{2,5}$ nas duas estações, mais alargadas em direção aos maiores valores de concentração.

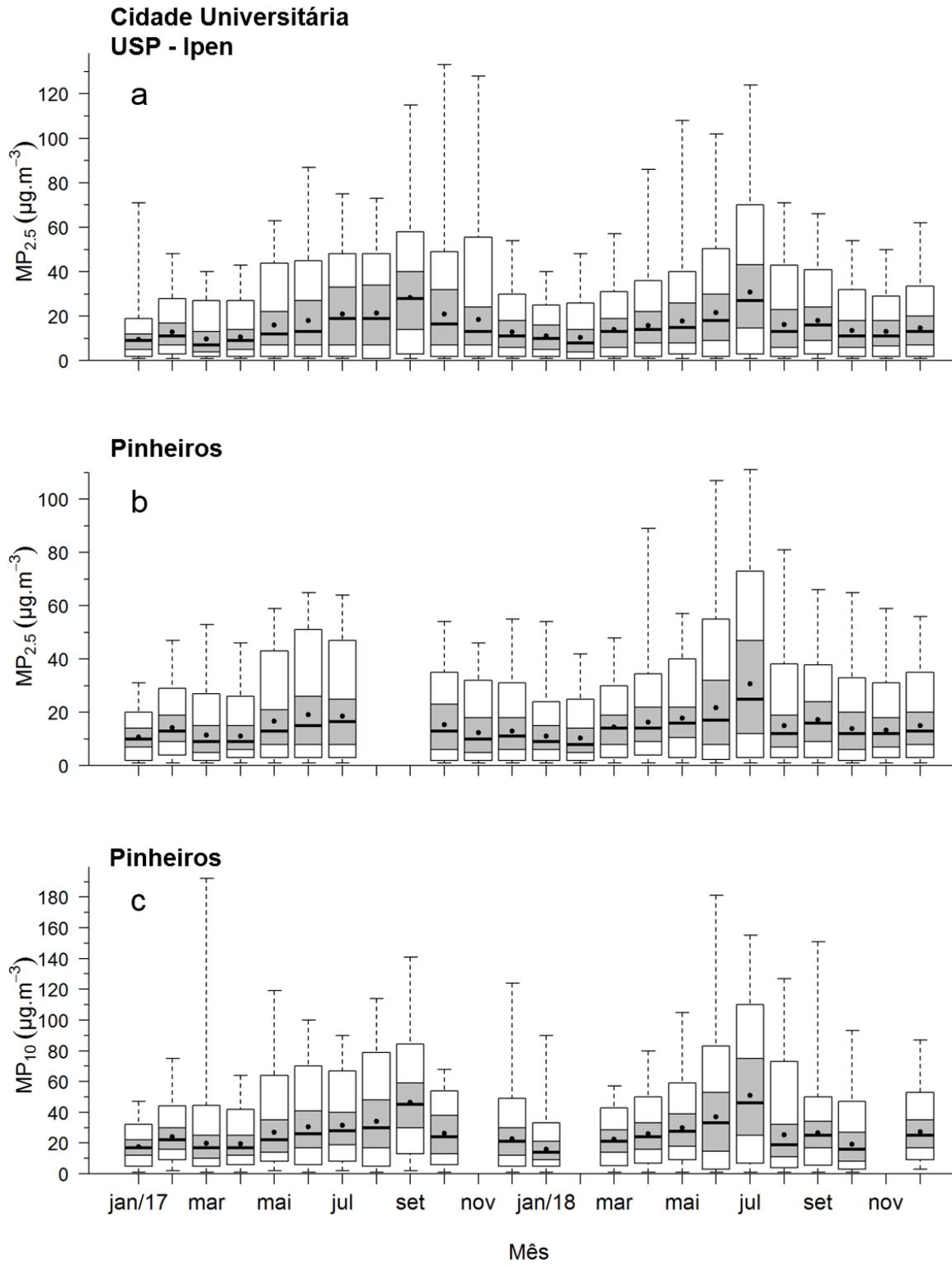


Figura 11: Distribuição estatística mensal dos dados de médias horárias de **(a)** MP_{2.5} da Estação de Qualidade do Ar da CETESB da Cidade Universitária – USP – Ipen, e **(b)** MP_{2.5} e **(c)** MP₁₀ da Estação de Qualidade do Ar da CETESB de Pinheiros em 2017 e 2018.

O perfil diário de variabilidade das concentrações em massa médias de MP_{10} da Estação de Qualidade do ar da CETESB de Pinheiros e o do $MP_{2,5}$ da estação da Cidade Universitária – USP – Ipen do período deste estudo (figura 12 **(a)** e Apêndice C) foi semelhante às concentrações em massa de MP_{10} e $MP_{1,8}$ amostradas neste trabalho (figura 12 **(b)** e Apêndice C). Apesar da comparação ser dos valores absolutos das concentrações, o que não é recomendado, principalmente por serem dados obtidos com técnicas bem diferentes (enquanto o MOUDI é um amostrador com filtros que depois são pesados em laboratório, os dados da CETESB são obtidos por monitores em tempo real, gerando dados de médias horárias), as concentrações têm a mesma ordem de grandeza, mostrando consistência nos dados do MOUDI.

As amostragens do presente estudo representaram um período com significativa variabilidade entre os dias, conforme se observa na soma total de todos os estágios, exceto o I, assim representando o MP_{10} , e também do material particulado fino (no caso deste estudo o $MP \leq 1,8 \mu\text{m}$, figura 12 **(b)** e Apêndice C). As concentrações mais altas de MP_{10} e $MP_{1,8}$ foram observadas no conjunto MD09, atingindo 113 e 80,3 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente, e as menores no MD20 (9,95 e 6,73 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente) e no MD21 (10,1 e 8,05 $\mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente). O $MP_{2,5}$ representou em média 64% e o $MP_{1,8}$ 73% do MP_{10} (Apêndice C).

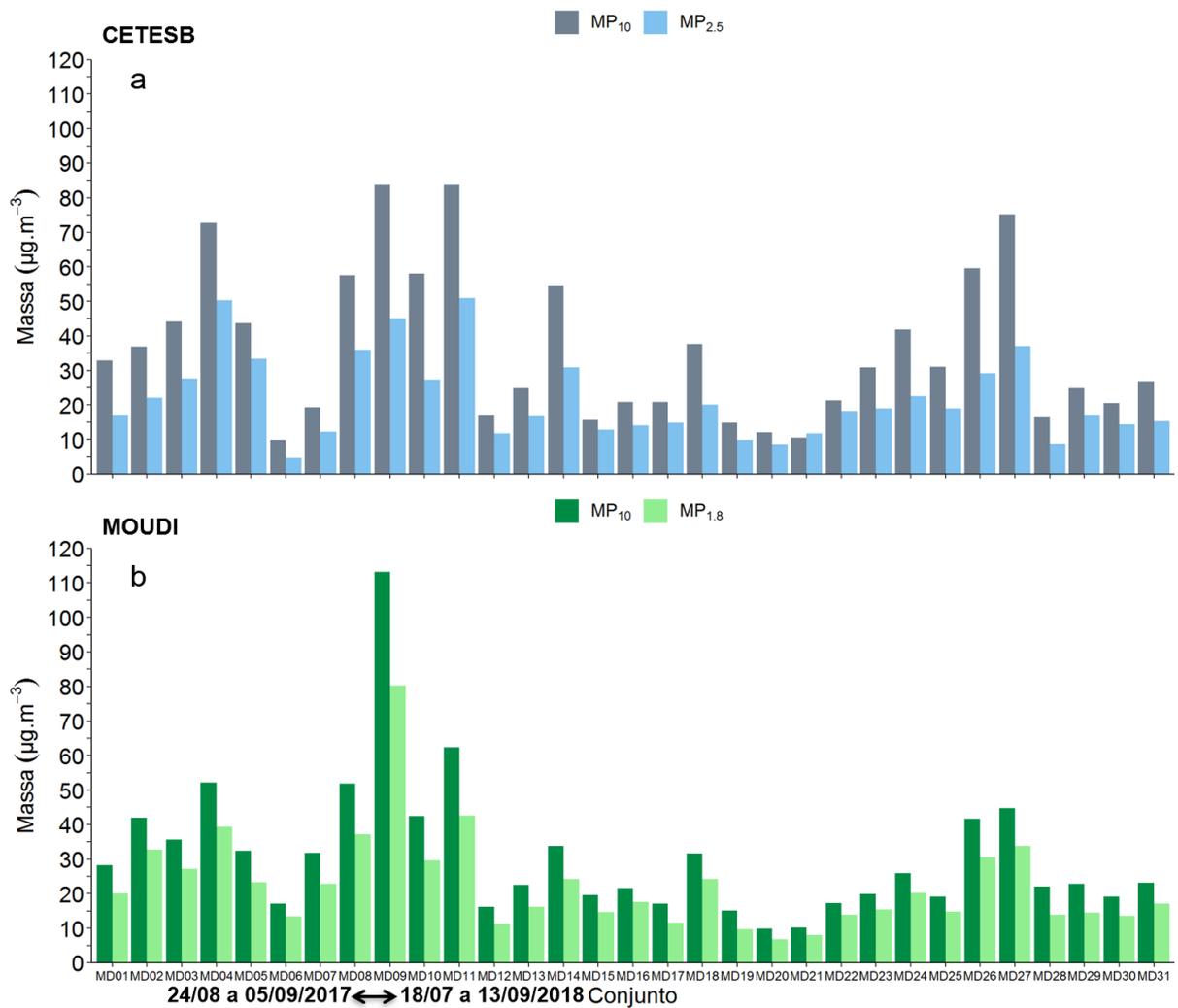


Figura 12: Perfil de variabilidade da concentração em massa média de **(a)** MP₁₀ e MP_{2,5} das Estações de Qualidade do Ar da CETESB de Pinheiros e Cidade Universitária – USP – Ipen, respectivamente, e **(b)** da concentração em massa de MP₁₀ e MP_{1,8} do presente estudo. As concentrações médias horárias dos dados da CETESB foram selecionadas de acordo com os períodos de amostragem de cada conjunto de dados.

5.1. Distribuição estatística das concentrações em massa e de BC em função do tamanho das partículas

Na figura 13 observa-se as distribuições estatísticas de concentração em massa e de BC do MP em função do tamanho das partículas. Para massa (figura 13 **(a)** e Apêndice D) observou-se duas modas, sendo uma delas com pico no estágio com D₅₀ 0,32 μm ($4,64 \pm 2,88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) e a segunda com centro no 3,2 μm ($3,21 \pm 2,41 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Houve também um pico no $< 0,020 \mu\text{m}$ ($2,27 \pm 1,27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$). Os estágios com as distribuições com maior variabilidade entre os percentis de 5 e 95% foram os de D₅₀ 0,18, 0,32, 0,56 e 10 μm (figura 13 **(a)**). Todos os estágios tiveram

distribuições assimétricas com maior alargamento em direção aos maiores valores de concentração. O maior valor observado foi $14,1 \mu\text{g.m}^{-3}$ no estágio $3,2 \mu\text{m}$ no conjunto MD09 (Apêndice D). O menor valor foi $0,366 \mu\text{g.m}^{-3}$ no estágio $0,056 \mu\text{m}$ no conjunto MD20 (Apêndice D). Através dos boxplots de cada estágio para as concentrações de BC (figura 13 **(b)** e Apêndice D) é possível observar que as suas maiores concentrações foram encontradas em partículas menores do que $0,32 \mu\text{m}$. Nestes estágios, as distribuições estatísticas representaram satisfatoriamente os dados, tendo poucos *outliers*, principalmente nos estágios de D_{50} $0,056$ e $0,10 \mu\text{m}$. Comparado às distribuições em massa (figura 13 **(a)**), estas apresentaram mais *outliers*. Também tiveram distribuições assimétricas com o lado dos valores de concentração mais altos mais largos. As médias de BC estão deslocadas com relação às medianas (figura 13 **(b)**), indicando que valores mais altos as alteraram e que os dados não têm distribuição normal. As maiores médias foram observadas nos estágios de D_{50} $0,32$ ($0,464 \pm 0,451 \mu\text{g.m}^{-3}$), $0,10$ ($0,449 \pm 0,426 \mu\text{g.m}^{-3}$) e $0,18 \mu\text{m}$ ($0,445 \pm 0,448 \mu\text{g.m}^{-3}$, figura 13 **(b)** e Apêndice D). Os maiores valores máximos também eram os desses estágios ($1,73$, $1,49$ e $1,65 \mu\text{g.m}^{-3}$, respectivamente, Apêndice D).

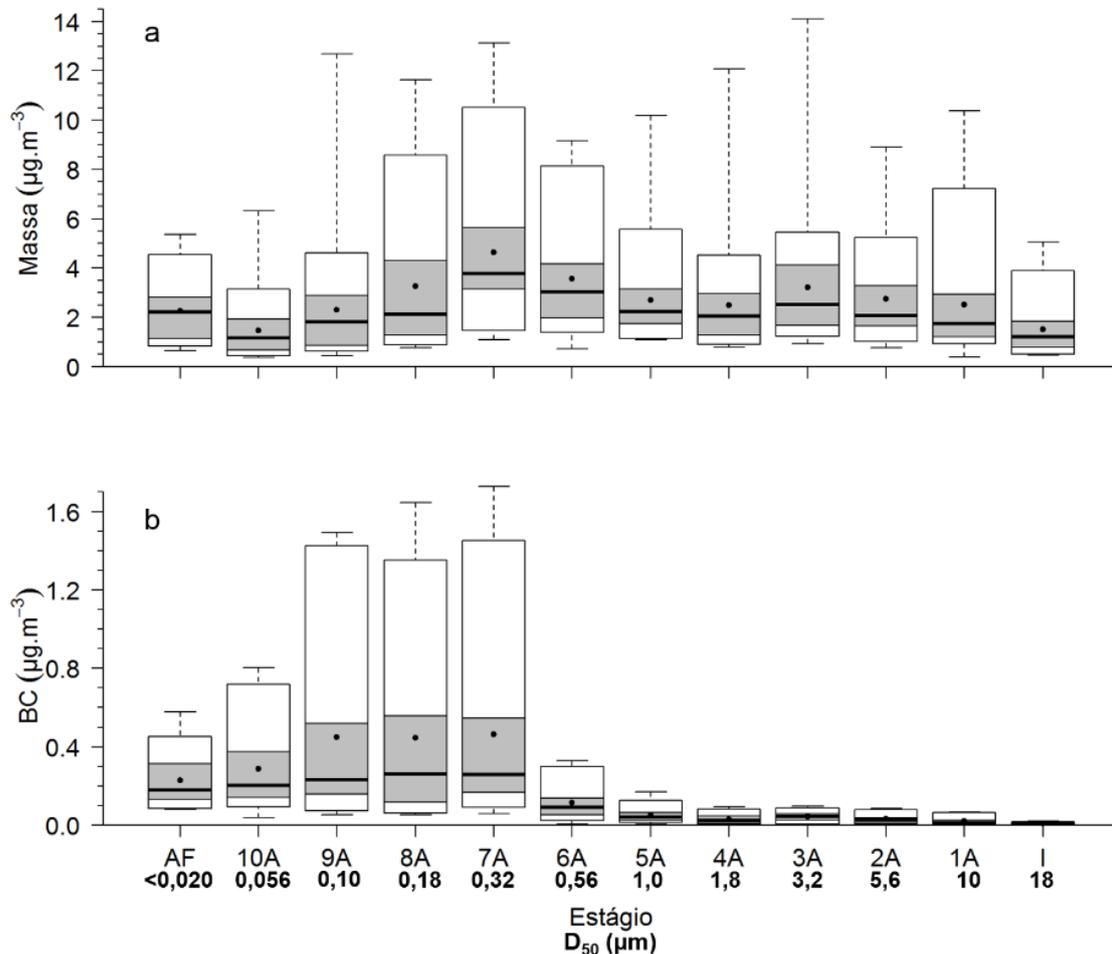


Figura 13: Distribuição estatística de concentração **(a)** em massa e **(b)** de BC do MP em função do tamanho das partículas.

5.2. Distribuição estatística das concentrações dos elementos e íons em função do tamanho das partículas

Os elementos Cr, P e Cu apresentaram picos nas partículas mais finas e nas mais grossas (figura 14 **(a)**, **(b)** e **(d)**, e Apêndice D), enquanto o Zn somente nas partículas mais finas (figura 14 **(c)** e Apêndice D). As concentrações médias mais altas de Cr (figura 14 **(a)** e Apêndice D) ocorreram nos estágios 10, 0,18 e < 0,020 μm ($6,70 \pm 6,89$, $4,69 \pm 6,45$ e $4,66 \pm 11,1$ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$, respectivamente). O maior valor máximo foi o do estágio < 0,020 μm do conjunto MD07 ($55,2$ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$) e a maior mediana, assim como a média, do estágio 10 μm ($4,27$ $\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$). Analisando as distribuições estatísticas de P em cada estágio (figura 14 **(b)** e Apêndice D), observa-se três picos na concentração média: um no estágio 0,32 μm ($12,5 \pm 9,05$

ng.m⁻³) e os outros no 3,2 (5,06 ± 4,27 ng.m⁻³) e no < 0,020 μm (1,51 ± 1,14 ng.m⁻³). Entretanto, as maiores medianas ocorreram nos estágios 0,32 (11,0 ng.m⁻³), 0,56 (6,32 ng.m⁻³), neste também sendo observado o maior valor máximo (36,9 ng.m⁻³) no conjunto MD03, e no 3,2 μm (4,36 ng.m⁻³). Para o Zn (figura 14 **(c)** e Apêndice D), foi observado um pico de concentração média no estágio 1,0 μm (15,1 ± 13,6 ng.m⁻³), mas com a concentração média do estágio 0,56 μm muito próxima (13,9 ± 11,2 ng.m⁻³). As maiores medianas também foram observadas nos mesmos estágios (9,51 e 10,5 ng.m⁻³, respectivamente), assim como os maiores valores máximos (45,4 e 46,2 ng.m⁻³, respectivamente), dos conjuntos MD10 e MD04. Foi observado um pico também no estágio < 0,020 μm (2,49 ± 2,12 ng.m⁻³). O elemento Cu (figura 14 **(d)** e Apêndice D) apresentou as menores concentrações comparadas aos outros elementos com picos de concentração média nos estágios 0,32 (2,72 ± 3,42 ng.m⁻³), 18 (1,10 ± 0,719 ng.m⁻³), e < 0,020 μm (0,812 ± 0,608 ng.m⁻³).

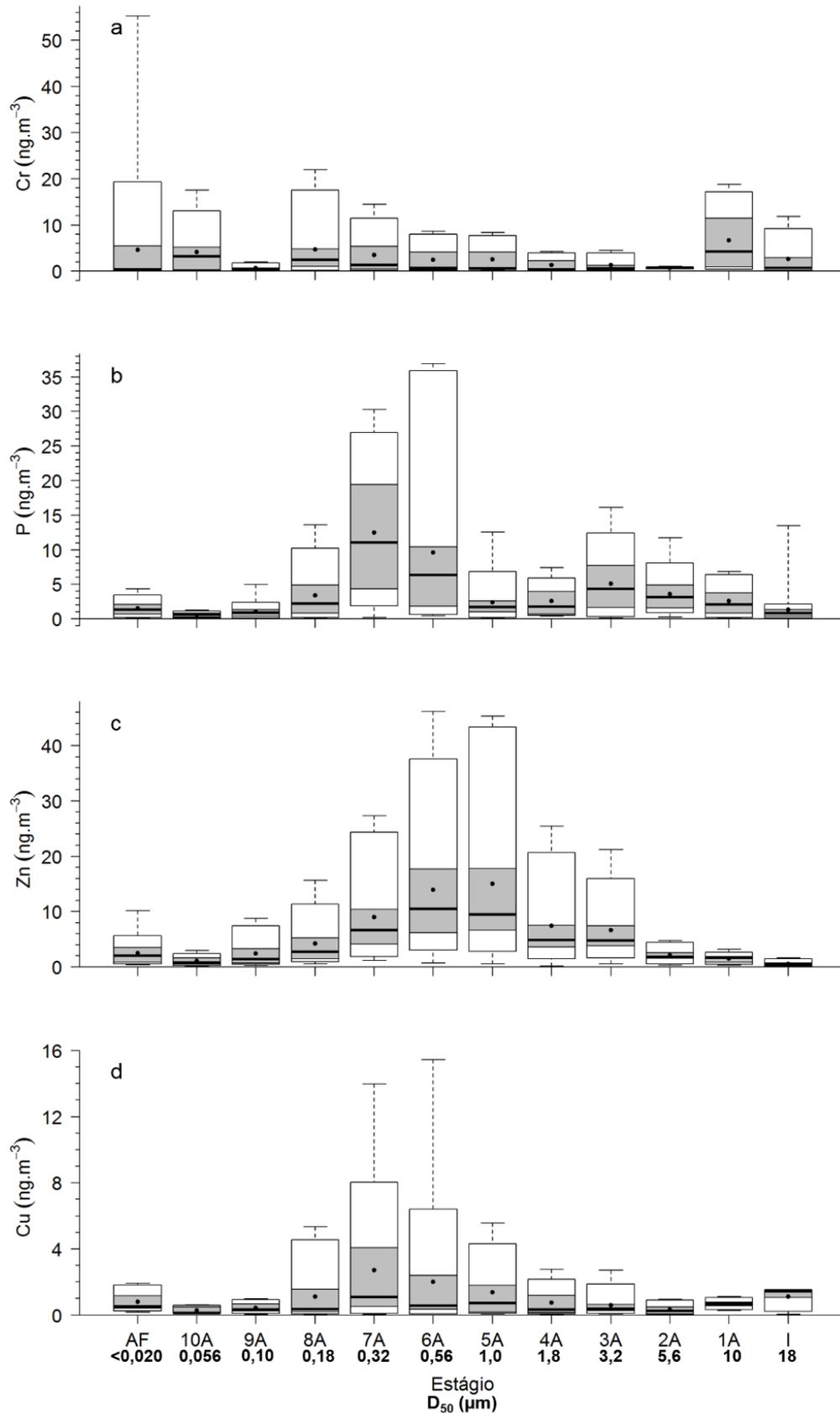


Figura 14: Distribuição estatística dos dados de concentração de (a) Cr, (b) P, (c) Zn e (d) Cu no MP em função do tamanho das partículas.

Por outro lado, Al, Fe, Si e Ti (figura 15 e Apêndice D) apresentaram moda grossa bem definida com pico maior no estágio com D_{50} 3,2 μm com valores de concentração média de $49,4 \pm 58,1 \text{ ng.m}^{-3}$, $103 \pm 90,3 \text{ ng.m}^{-3}$, $130 \pm 135 \text{ ng.m}^{-3}$ e $6,91 \pm 6,44 \text{ ng.m}^{-3}$, respectivamente. Os valores máximos mais altos desses elementos também foram nesse estágio (216, 341, 572 e 23,4 ng.m^{-3} , respectivamente) no conjunto MD09 para Al, Si e Ti, e MD27 para o Fe. Os maiores valores mínimos também foram observados no estágio 3,2 μm (1,90, 21,1, 18,1 e 1,17 ng.m^{-3} , respectivamente). Em relação às medianas, foi observado um comportamento diferente, sendo as maiores delas ocorrendo no estágio de D_{50} 5,6 μm para Al, Si e Ti (28,5, 86,9 e 4,69 ng.m^{-3} , respectivamente), e somente a maior no 3,2 μm ocorrendo para o Fe (62,7 ng.m^{-3}). A presença destes elementos (Al, Fe, Si e Ti) no MP atmosférico tem sido associada, predominantemente, à ressuspensão de poeira do solo, e, em regiões densamente urbanizadas, como é o caso da RMSP, mais significativamente a pavimentos e/ou construção civil (Andrade et al., 2012; Brito et al., 2013). Essas fontes são características do MP mais grosso, como foi mostrado pelos dados desse trabalho.

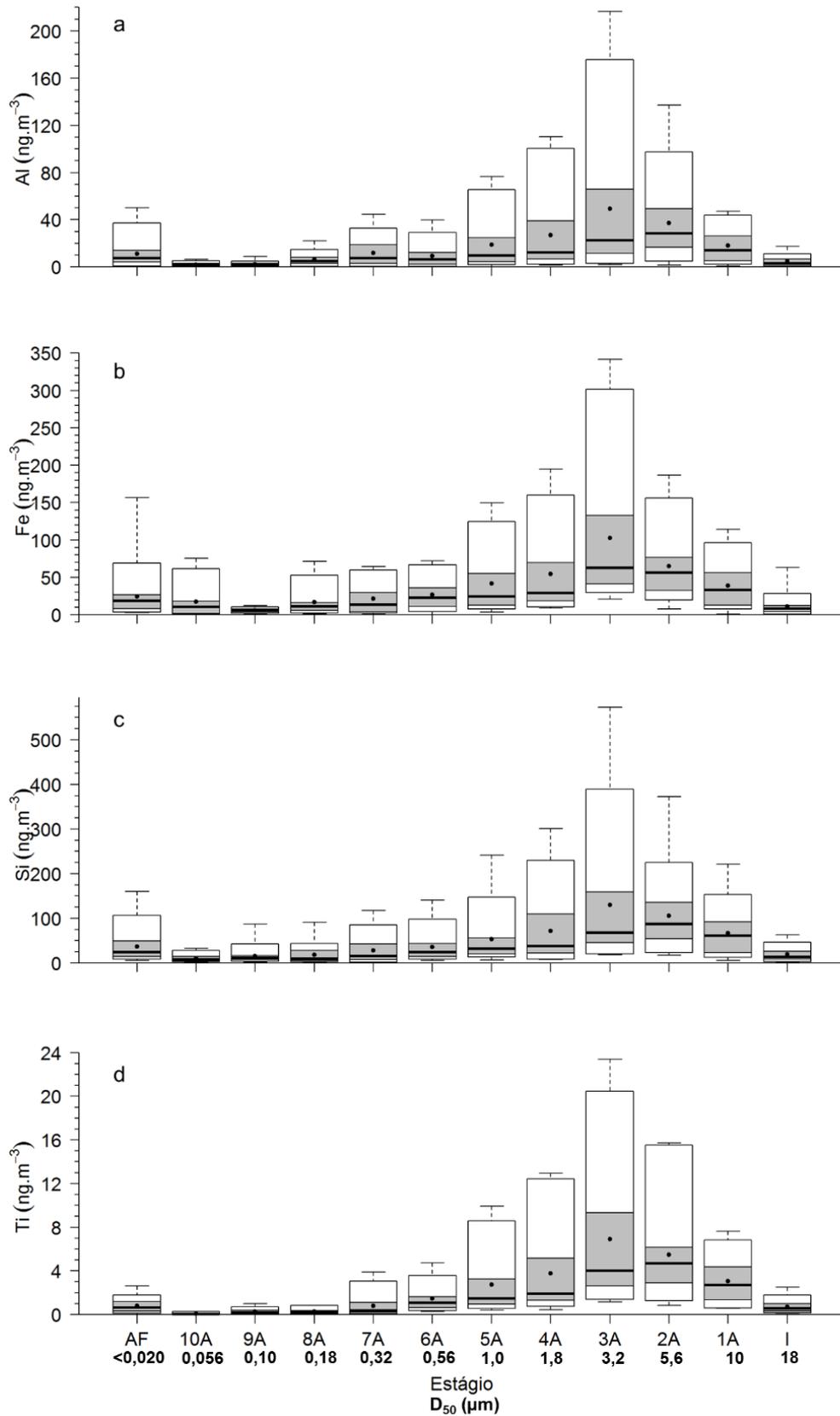


Figura 15: Distribuição estatística dos dados de concentração de (a) Al, (b) Fe, (c) Si e (d) Ti no MP em função do tamanho das partículas.

As concentrações dos íons SO_4^{2-} e NH_4^+ apresentaram perfis de distribuição de tamanho muito semelhantes em todos os estágios (figura 16 **(a)** e **(b)**, e Apêndice D), com concentrações médias mais altas no estágio 0,32 μm (763 ± 461 e $237 \pm 173 \text{ ng.m}^{-3}$, respectivamente). As maiores medianas foram observadas nesse mesmo estágio (660 e 191 ng.m^{-3} , respectivamente). Os máximos foram observados no estágio 0,56 μm , atingindo 2946 ng.m^{-3} e 1157 ng.m^{-3} , respectivamente, ambos para o conjunto MD03. O íon K^+ (figura 16 **(c)** e Apêndice D) também apresentou pico de concentração média, mediana e valor máximo (no conjunto MD11), no estágio 0,32 μm ($64,6 \pm 77,7$, 44,0, 364 ng.m^{-3} , respectivamente). Este perfil de distribuição de tamanho destes três íons também foi observado no conjunto de amostras obtidas com o amostrador MOUDI, no mesmo ponto de amostragem no inverno de 2012 (Vieira-Filho et al., 2016). O $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ (figura 16 **(d)** e Apêndice D) foi o íon de menor concentração dentre estes, apresentando algumas amostras com máximos que fizeram a média aritmética ficar bastante acima da mediana. A maior concentração média e valor máximo (no conjunto MD27) ocorreram no estágio 0,32 μm ($11,1 \pm 15,1$ e 60,9 ng.m^{-3} , respectivamente), porém maior mediana foi no 0,56 μm (1,30 ng.m^{-3}).

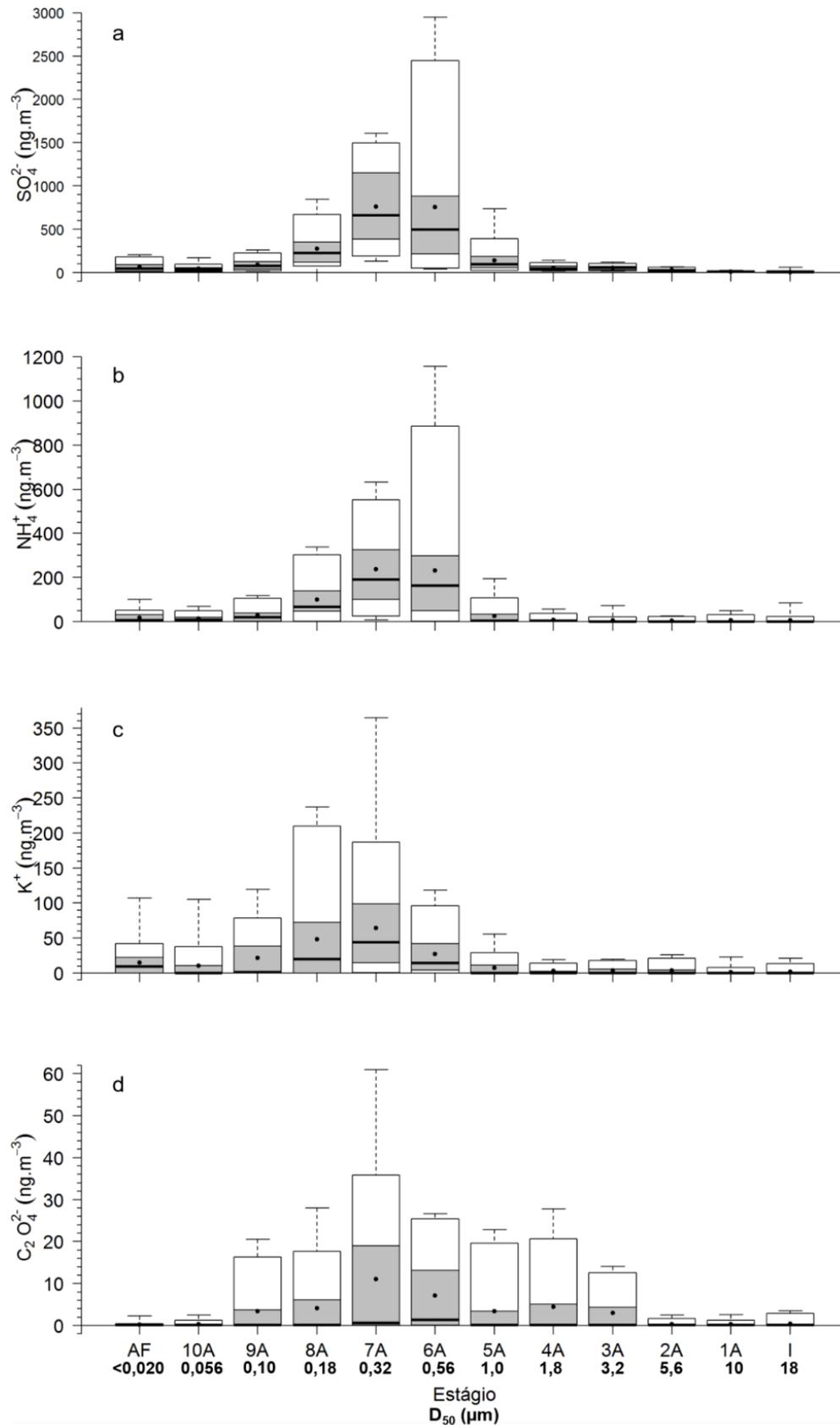


Figura 16: Distribuição estatística dos dados de concentração de **(a)** SO₄²⁻, **(b)** NH₄⁺, **(c)** K⁺ e **(d)** C₂O₄²⁻ no MP em função do tamanho das partículas.

As maiores concentrações médias de Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- (figuras 17 e 18, e Apêndice D) ocorreram no estágio 3,2 μm (108 ± 132 , $65,6 \pm 98,6$, 205 ± 118 , $46,1 \pm 28,0$ e $157 \pm 118 \text{ ng.m}^{-3}$, respectivamente). O mesmo comportamento foi observado para as medianas (76,4, 18,4, 175, 45,2 e 104 ng.m^{-3} , respectivamente) e para os maiores valores máximos (399 ng.m^{-3} no conjunto MD03 para o NO_3^- ; 527 ng.m^{-3} no MD09 para o Ca^{2+} ; 556 e 144 ng.m^{-3} no MD28 para o Na^+ e o Mg^{2+} , respectivamente; e 417 ng.m^{-3} no MD29 para o Cl^-). As distribuições de Na^+ e Cl^- foram semelhantes em todos os estágios (figura 17), como também as de Ca^{2+} e Mg^{2+} (figura 18 (a) e (b)).

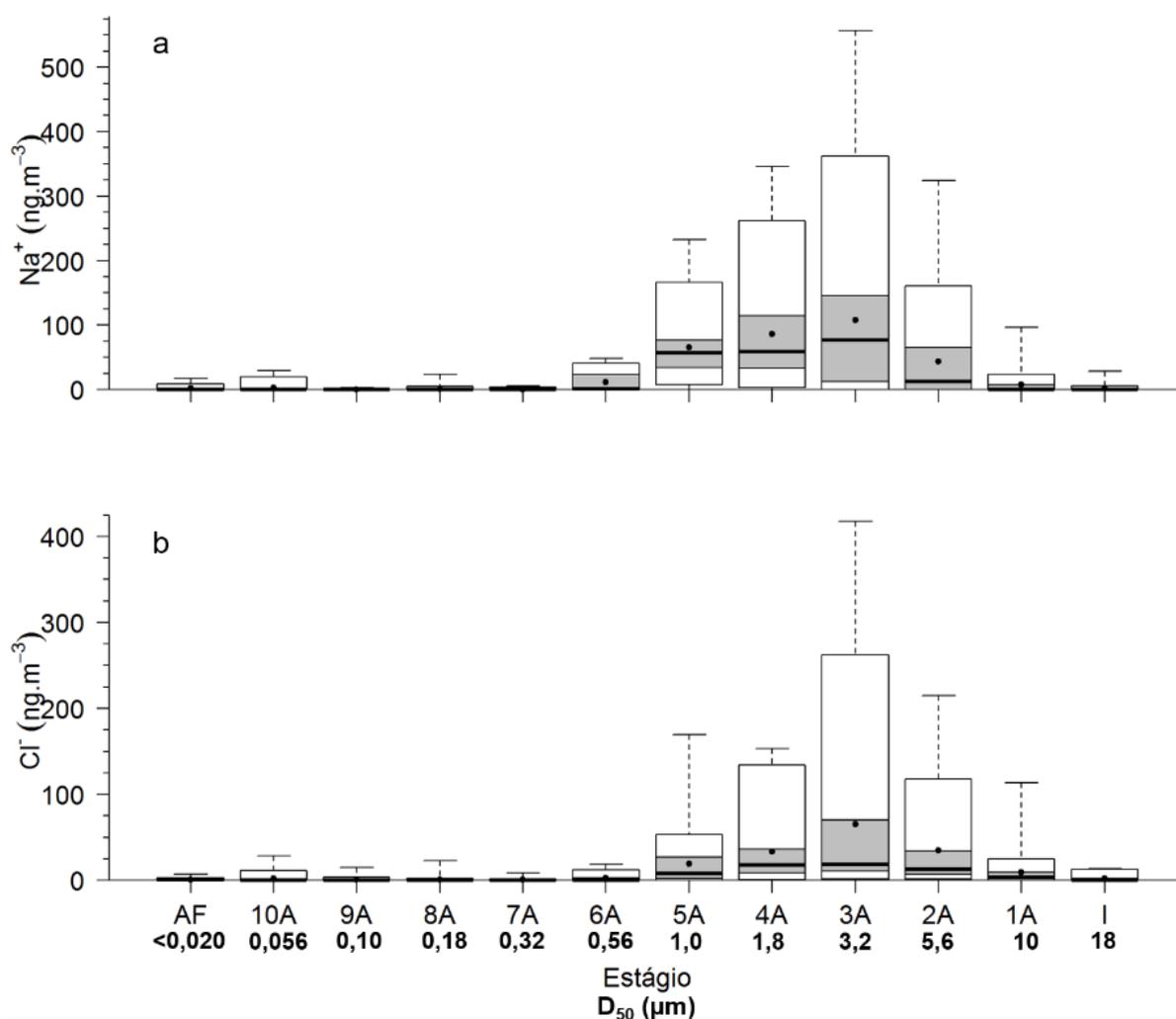


Figura 17: Distribuição estatística dos dados de concentração de (a) Na^+ e (b) Cl^- no MP em função do tamanho das partículas.

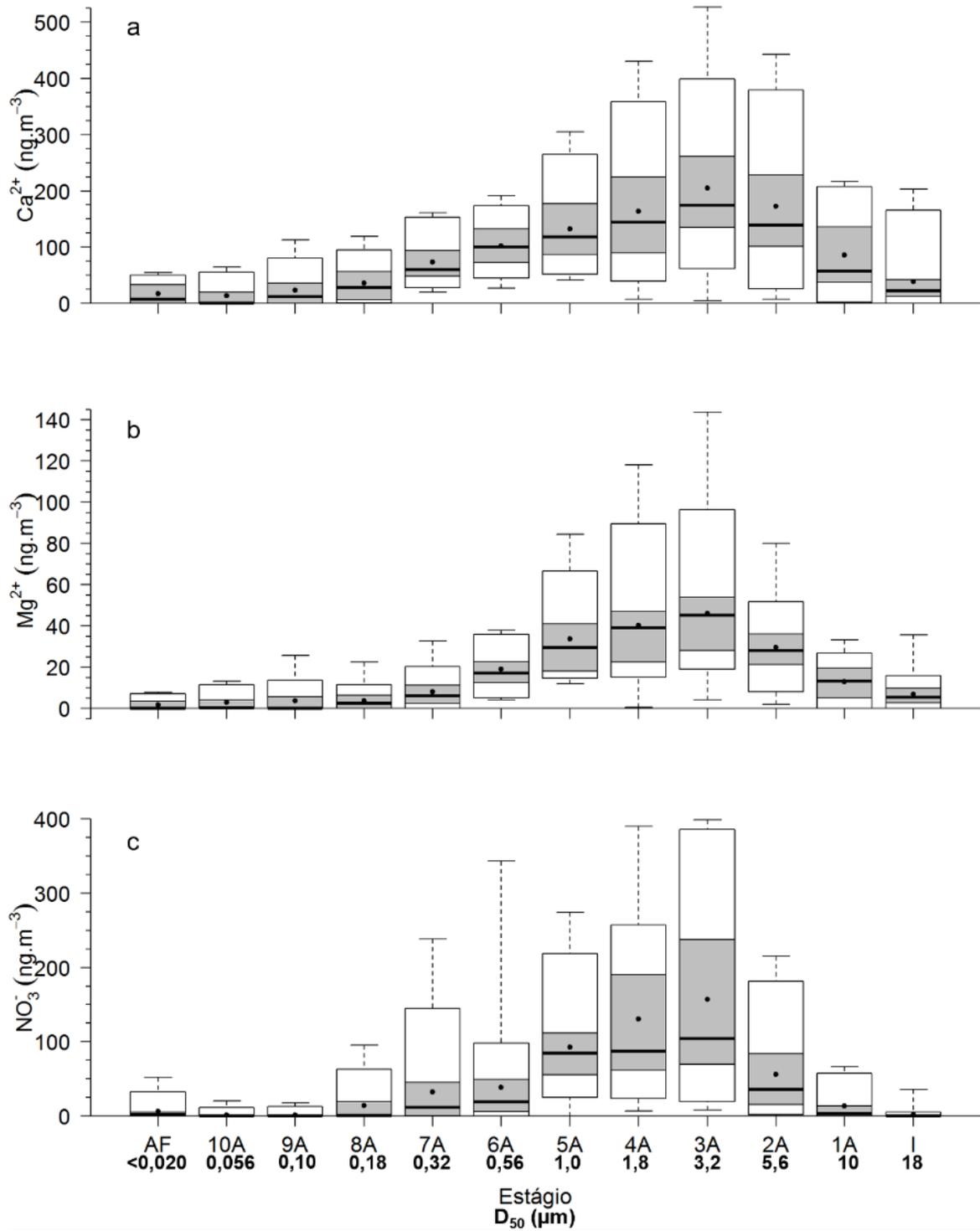


Figura 18: Distribuição estatística dos dados de concentração de (a) Ca²⁺, (b) Mg²⁺ e (c) NO₃⁻ no MP em função do tamanho das partículas.

Outros elementos e íons foram medidos através das técnicas utilizadas, porém como tiveram concentrações mais baixas, não foram incluídos no texto. Os seus dados de estatística descritiva e boxplots encontram-se no Apêndice E.

5.3. Balanço de massa

Através dos resultados desta análise (figura 19 e Apêndice F) é interessante observar que existem compostos com maior porcentagem nas partículas mais finas (BC de $< 0,020$ a $0,32 \mu\text{m}$), nas intermediárias (SO_4^{2-} e NH_4^+ de $0,18$ a $0,56 \mu\text{m}$) e nas mais grossas (Na^+ e Cl^- de $1,0$ a $5,6 \mu\text{m}$ e Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 e MgO de $1,0$ a $10 \mu\text{m}$). O cátion K^+ teve pequena parcela nos estágios de $D_{50} < 0,020$ a $0,56 \mu\text{m}$ e P_2O_5 , ZnO , MnO_2 e NiO nos de $0,18$ a $5,6 \mu\text{m}$. O íon NO_3^- esteve mais presente nos de $1,0$ a $5,6 \mu\text{m}$. Nas amostras de 2012 (Vieira-Filho et al., 2016), em que se considerou apenas a contribuição relativa entre os íons para explicar a massa das diferentes frações de tamanho, observou-se SO_4^{2-} , NH_4^+ e K^+ majoritariamente nas frações com D_{50} entre $0,18$ e $0,56 \mu\text{m}$ (semelhantes ao observado nesse estudo, exceto para o K^+) e os outros íons (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , NO_3^- e Cl^-) predominando nas frações com D_{50} entre $1,8$ e $5,6 \mu\text{m}$. Apesar do grande número de elementos ou mesmo íons analisados, além do BC, observa-se que para todas as frações de tamanho, a maior porcentagem é de “Outros”, a qual variou bastante entre os estágios, sendo menor no de $D_{50} 3,2 \mu\text{m}$ ($50,6\%$) e no de $0,56 \mu\text{m}$ ($53,4\%$) e maior no de $18 \mu\text{m}$ ($86,0\%$) e no de $10 \mu\text{m}$ ($78,1\%$). Esta fração não explicada está em geral associada tanto a compostos orgânicos presentes nas amostras, porém não analisados no presente estudo, ou mesmo água (Andrade et al., 2012; Brito et al., 2013). Emygdio et al. (2018) mediram uma parte dos compostos de carbono orgânico e elementar do MP_{10} coletado no mesmo ponto de amostragem do presente estudo e verificaram que $6,5\%$ da massa do MP_{10} correspondia ao carbono elementar, $11,2\%$ ao carbono orgânico e $9,9\%$ ao carbono orgânico solúvel em água. Também observaram que $11,45\%$ da massa do carbono orgânico foi caracterizada como levoglucosano ($7,3\%$), 2-metil-eritritol ($1,5\%$), manitol ($0,7\%$), manosano ($0,7\%$), 2-metil-treitol ($0,4\%$), arabitol ($0,4\%$), treitol ($0,3\%$) e galactosano ($0,2\%$). Os autores também estimaram a concentração de material orgânico (o qual inclui outros elementos além de carbono, como hidrogênio, oxigênio

e outros) multiplicando a concentração em massa de carbono orgânico por 1,3, o que é adequado para áreas urbanas (Turpin & Huntzicker, 1995; Rengarajan, Sudheer, & Sarin, 2011; Ram & Sarin, 2011), e obtiveram que o material orgânico representa 14,5% da massa total do MP₁₀ (Emygdio et al., 2018).

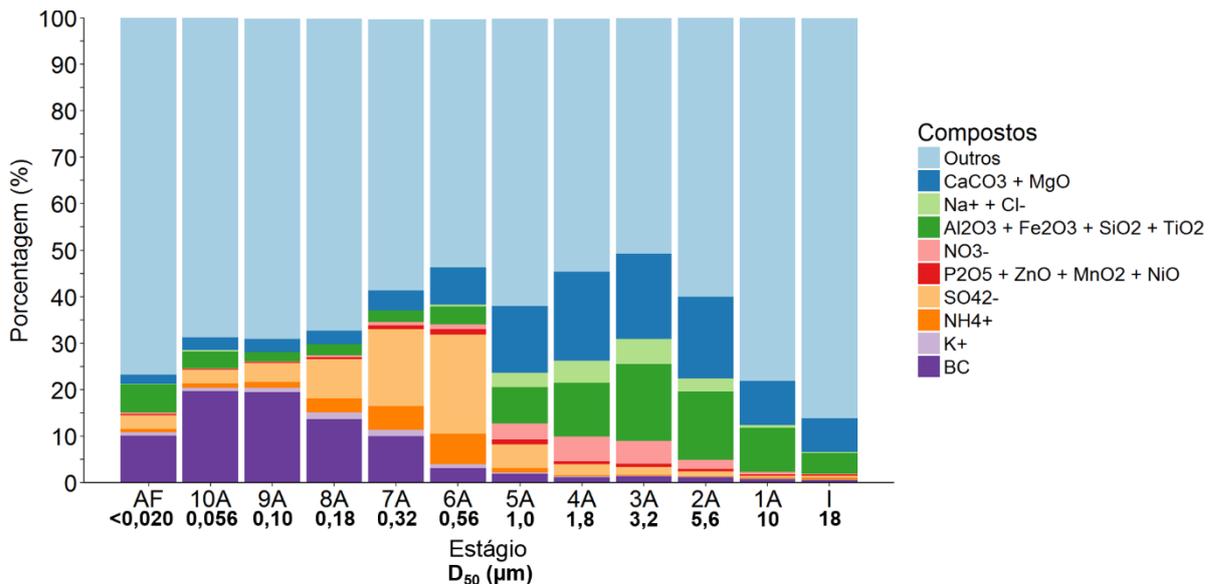


Figura 19: Balanço de massa das concentrações médias de todas as amostras com relação a BC, íons, alguns óxidos e CaCO₃ (concentrações calculadas através dos Fatores de Conversão a partir das concentrações elementares e iônicas) para cada estágio do MP.

5.4. Descrição das variáveis meteorológicas nos períodos dos conjuntos amostrados

Todas as variáveis meteorológicas analisadas apresentaram variação entre os períodos amostrados (figuras 20 e 23 a 26, e Apêndice G). Analisando os gráficos de temperatura (T) e umidade relativa (UR, figura 20 e Apêndice G), durante os picos de temperatura foram observados vales na umidade relativa, principalmente na umidade relativa média e na mínima, e vice-versa, pois a pressão de vapor de saturação aumenta com o aumento da temperatura do ar e é o denominador da fórmula da umidade relativa, que é dada pela pressão de vapor dividida pela pressão de vapor de saturação e depois multiplicada por 100 para se obter os valores em porcentagem. Os picos seguidos pelos vales observados principalmente na temperatura máxima (o inverso para umidade relativa média e mínima, principalmente, retângulos na figura 20) podem estar associados com a passagem

de sistemas frontais. Para verificar isto foram avaliadas as cartas sinóticas e as imagens de satélite disponíveis no site do CPTEC/INPE. O pico de temperatura mínima, média e máxima no período do conjunto MD05 (15,2°C, 21,2°C e 30,6°C, respectivamente, figura 20 **(a)** e Apêndice G) e depois os menores valores no MD06 (14,6°C, 15,5°C e 17,6°C, respectivamente, figura 20 **(a)** e Apêndice G), ocorrendo o inverso para a umidade relativa mínima e média, porém para umidade relativa máxima permanecendo o mesmo valor (23,0, 66,3, 94,0% na MD05, 81,0, 89,4 e 94,0% na MD06, respectivamente, figura 20 **(b)** e Apêndice G), foram causados por um sistema frontal que passou próximo ao litoral de São Paulo no período do conjunto MD06 (figura 21 **(a)**). No caso dos conjuntos MD11 a MD13, os menores valores de temperatura mínima e média foram observados na MD12 (12,3°C e 16,1°C, respectivamente, figura 20 **(a)** e Apêndice G), porém o menor valor de temperatura máxima ocorreu na MD13 (20,9°C, figura 20 **(a)** e Apêndice G). A passagem da frente ocorreu no dia 21 de julho de 2018 às 21 h no horário local (figura 21 **(b)**), período em que o conjunto MD12 estava sendo amostrado, mas que já havia sido registrada a temperatura máxima desse conjunto, porém não a mínima, por isso efeitos na temperatura máxima e na umidade relativa mínima só foram observados durante a amostragem do conjunto MD13. Durante a amostragem dos conjuntos MD19 e MD25 também ocorreram passagens de frentes frias (figura 22 **(a)** e **(b)**), em que foram observadas menores temperaturas mínimas nos conjuntos MD18 e MD24 (11,4°C e 12,0°C, respectivamente, figura 20 **(a)** e Apêndice G) e menores temperaturas médias e máximas nos conjuntos MD19 (14,9°C e 17,7°C, respectivamente, figura 20 **(a)** e Apêndice G) e MD25 (16,9°C e 26,4°C, respectivamente, figura 20 **(a)** e Apêndice G). No caso dos conjuntos MD14 e MD15, MD27 e MD28, e MD29 e MD30 (retângulos pretos da figura 20 **(a)** e **(b)**), não houve passagem de frente fria por SP. Nos conjuntos MD06, MD12 e MD19 foi observado menor valor de pressão (p , figura 23 e Apêndice G) um dia antes da passagem da frente e o aumento durante e após sua passagem. Esse comportamento não foi observado para a frente que passou durante a amostragem do conjunto MD25 (figura 23 e Apêndice G). Houve registros de precipitação (Prec, figura 24 e Apêndice G) relacionados às passagens de frentes frias durante as amostragens dos conjuntos MD05 e MD06, MD12, e MD19, MD20 e MD21, o que não foi observado para o MD25. As precipitações acumuladas mais altas (figura 24 e Apêndice G) ocorreram nos períodos das amostras MD15 (3,70 mm) e MD16 (13,6

mm), nesta última, com o maior tempo de duração entre todas as outras (12 h). Houve 18 conjuntos em que não foi registrada precipitação durante suas amostragens (figura 24 e Apêndice G).

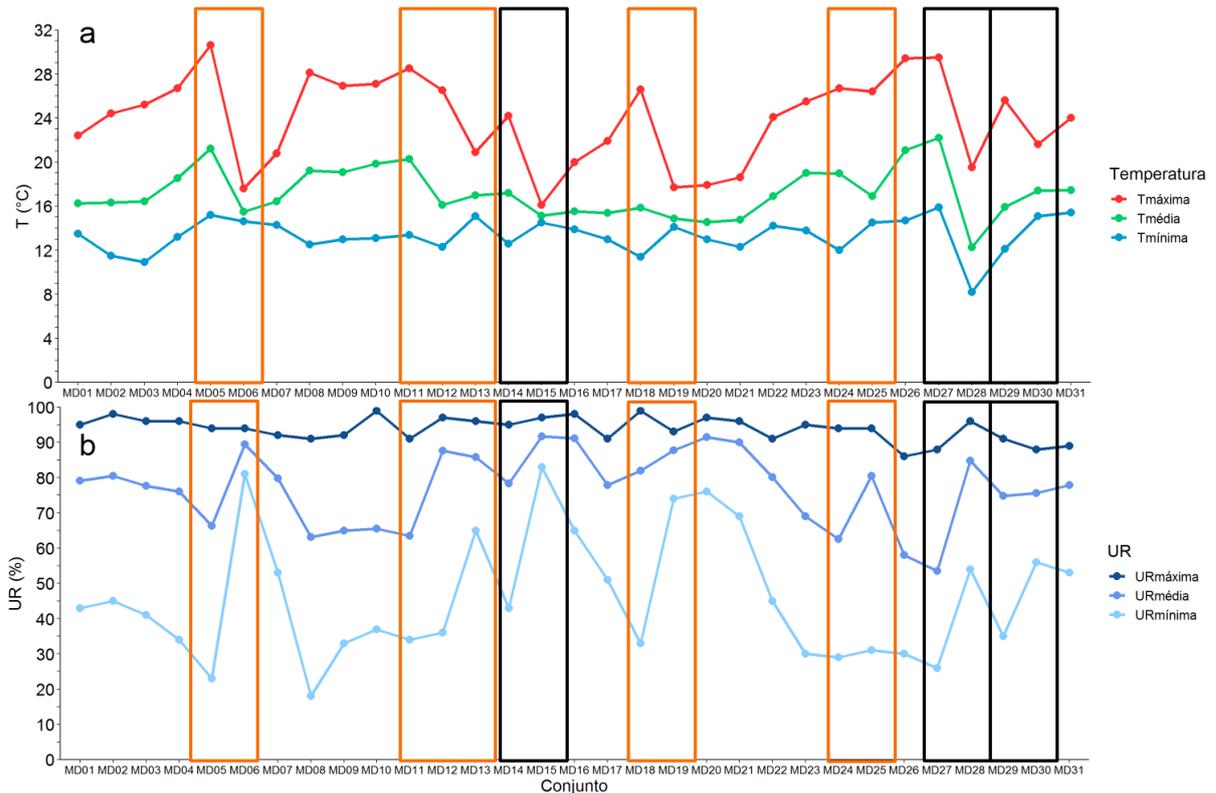


Figura 20: (a) Temperatura (T) média, máxima e mínima e **(b)** umidade relativa (UR) média, máxima e mínima dos períodos de cada conjunto de filtros amostrados.

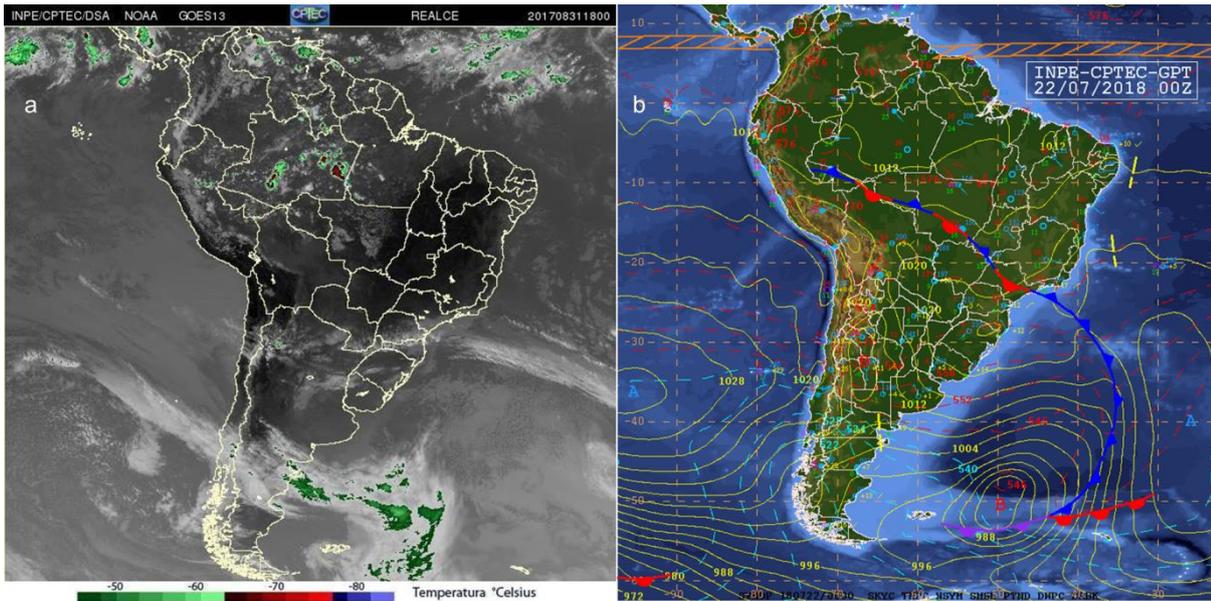


Figura 21: (a) Imagem de satélite realçada do GOES 13 do período de amostragem do conjunto MD06 (DSA (CPTEC/INPE), 2019) e (b) carta sinótica do período de amostragens do conjunto MD12 (CPTEC/INPE, 2019).

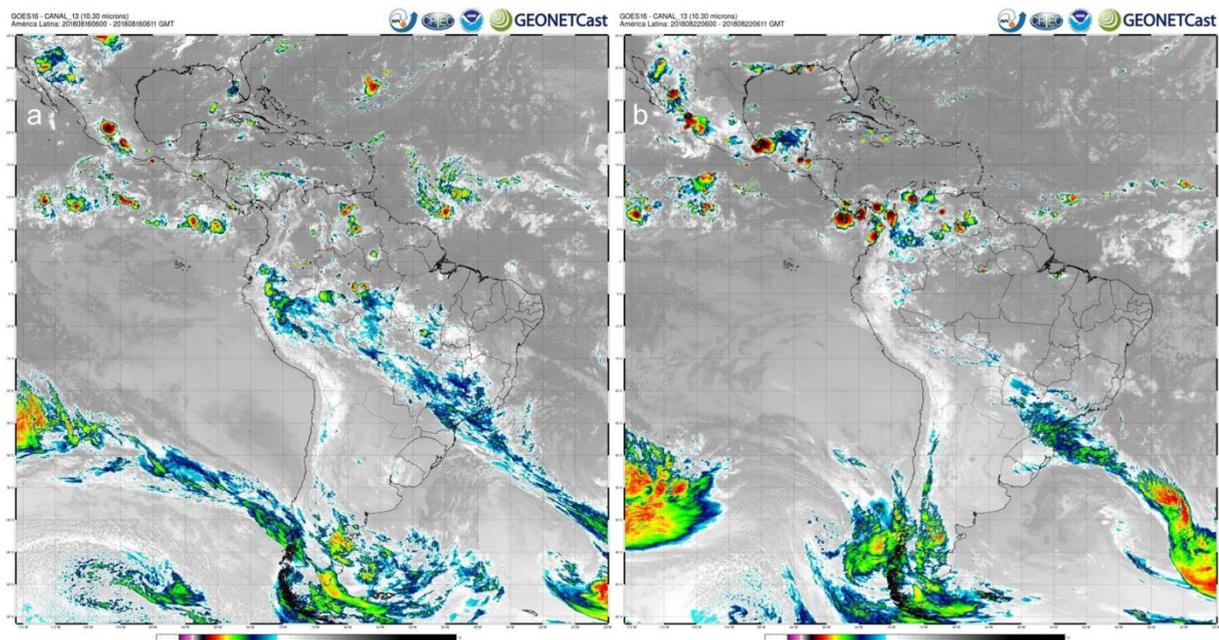


Figura 22: Imagens de satélite do canal 13 do GOES 16 dos períodos de amostragem dos conjuntos (a) MD19 e (b) MD25 (DSA (CPTEC/INPE), 2019).

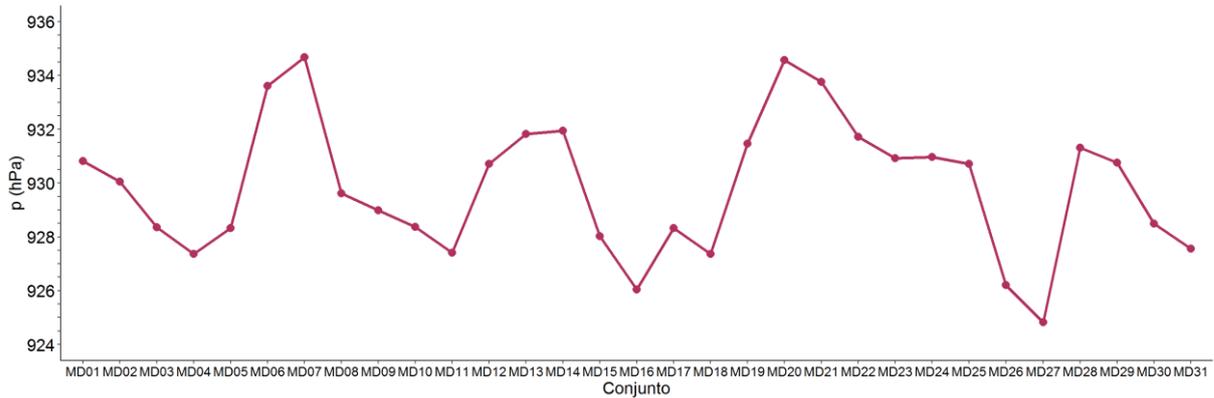


Figura 23: Pressão (p) média dos períodos de cada conjunto de filtros amostrados.

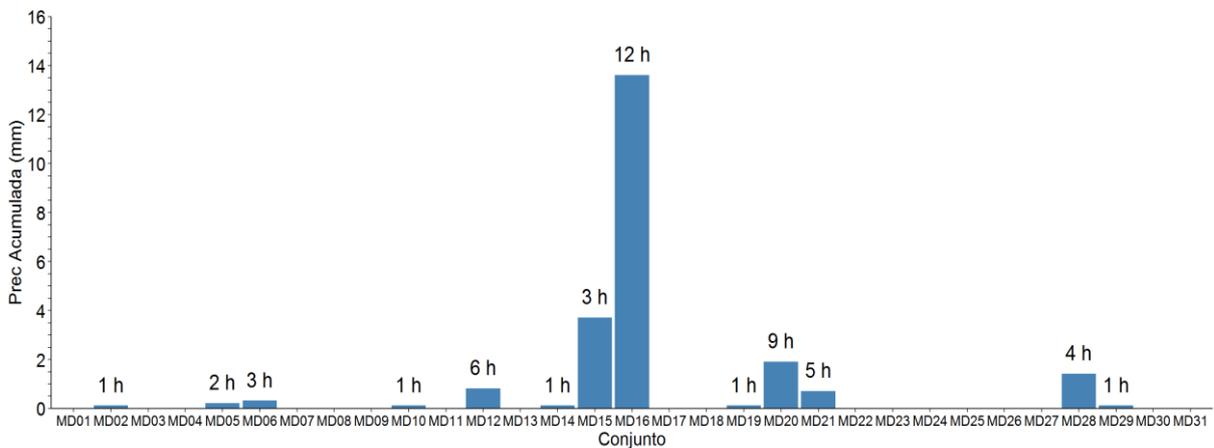


Figura 24: Acumulados de precipitação (Prec) com a respectiva duração da precipitação dos períodos de cada conjunto de filtros amostrados.

A altura da Camada Limite Convectiva (CLC) variou bastante comparando os conjuntos amostrados (figura 25 e Apêndice G), com valores entre 722 e 1850 m. Nos períodos dos conjuntos MD12, MD19 e MD25 foram registrados valores mínimos relativos (722, 832 e 860 m, respectivamente), porém no período do conjunto MD06 observou-se um pico (1587 m). A velocidade do vento (VV) média (figura 26 e Apêndice G) variou bastante, com valores entre 2,96 e 10,1 km.h⁻¹, sem considerar as calmarias. Os maiores valores foram os dos conjuntos MD31 (10,1 km.h⁻¹), MD07 (9,00 km.h⁻¹) e MD30 (8,92 km.h⁻¹) e os menores foram os dos conjuntos MD04, MD14 e MD18, todos com 2,96 km.h⁻¹, MD08 (3,48 km.h⁻¹) e MD09 (3,92 km.h⁻¹).

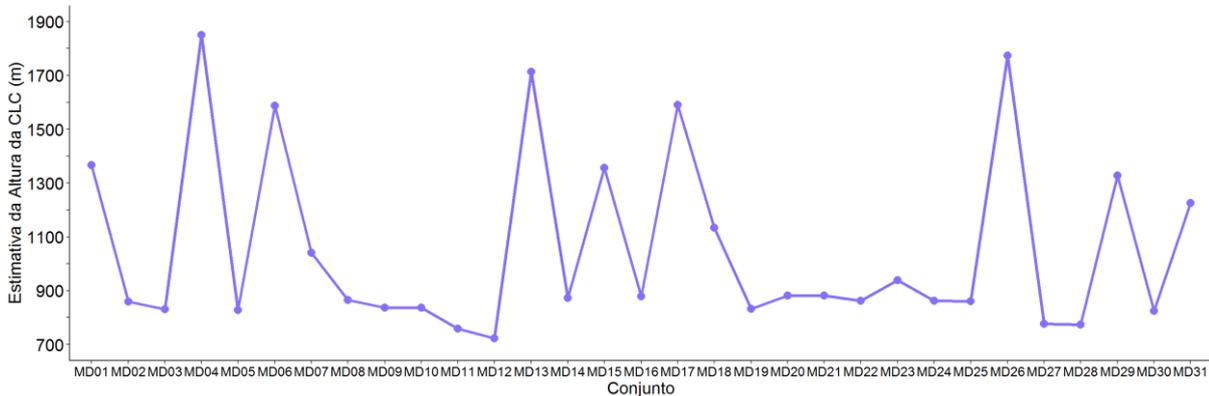


Figura 25: Estimativa da altura da Camada Limite Convectiva (CLC) nos períodos de cada conjunto de filtros amostrados.

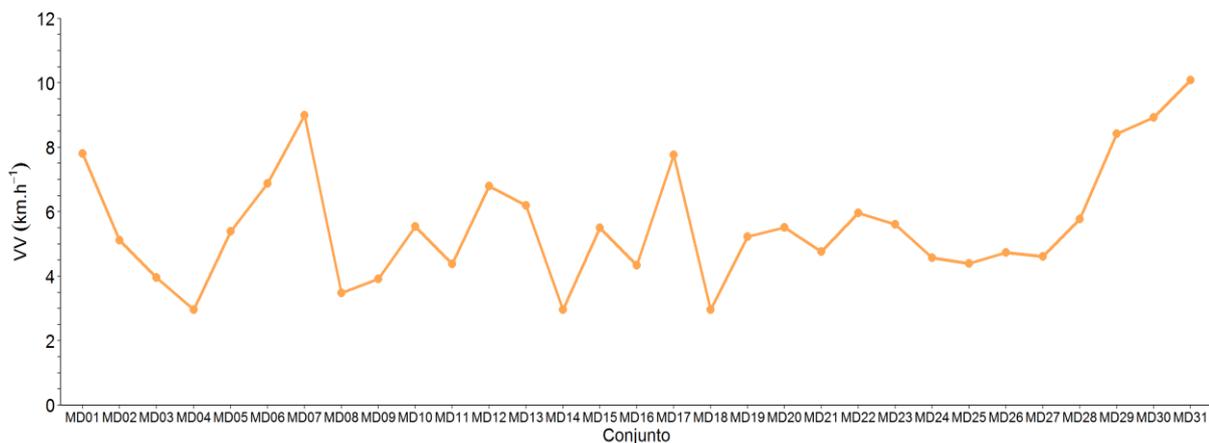


Figura 26: Velocidade do vento (VV) média dos períodos de cada conjunto de filtros amostrados.

5.5. Efeito das condições meteorológicas na variabilidade diária das distribuições de tamanho em massa

Para esta análise, foram escolhidas distribuições de conjuntos de amostras em dias seguidos, para poder comparar as mudanças de um dia para o outro, sem interrupções. Analisando as distribuições de tamanho em massa dos conjuntos MD03 a MD07 (figura 27) podemos observar que da MD03 para a MD04 houve aumento das concentrações em todos os estágios e o surgimento de um pico no estágio com D_{50} 0,18 μm , seguido para diminuição em todos eles no MD05, diminuindo mais ainda no MD06 (exceto nos estágios com D_{50} 0,056 e 1,0 μm), e ocorreu o aumento da maior parte dos estágios no conjunto MD07, com picos acentuados nos com D_{50} 0,32 e 3,2 μm , em que houve um deslocamento em direção

a intervalos de tamanho maiores e acentuação deles com relação ao conjunto anterior. Do período do conjunto MD03 para o MD04 houve aumento da temperatura média (de 16,4°C para 18,6°C, figura 20 (a) e Apêndice G) e da altura da Camada Limite Convectiva (de 830 para 1850 m, figura 25 e Apêndice G), diminuição da pressão (de 928 para 927 hPa, figura 23 e Apêndice G), umidade relativa (de 77,7 para 76,1%, figura 20 (b) e Apêndice G) e velocidade do vento (de 3,96 para 2,96 km.h⁻¹, figura 26 e Apêndice G) médias, e não houve precipitação (figura 24 e Apêndice G). Indo para o MD05, houve aumento de temperatura (21,2°C), pressão (928 hPa) e velocidade do vento (5,38 km.h⁻¹) médias, diminuição da umidade relativa média (66,3%) e da altura da Camada Limite Convectiva (828 m) e registro de precipitação (0,2 mm durante duas horas seguidas). Para o conjunto MD06, a temperatura média (15,5°C) diminuiu, e a pressão (934 hPa), a umidade relativa (89,4%) e a velocidade do vento (6,88 km.h⁻¹) médias e a altura da Camada Limite Convectiva (1587 m) aumentaram, e houve precipitação acumulada de 0,3 mm durante três horas (duas seguidas e a outra com intervalo de sete horas do registro da primeira). Por fim, para a MD07, temperatura (16,4°C), pressão (935 hPa) e velocidade do vento (9,00 km.h⁻¹) médias aumentaram, a umidade relativa (79,8%) e a altura da Camada Limite Convectiva (1041 m) diminuíram e não houve precipitação.

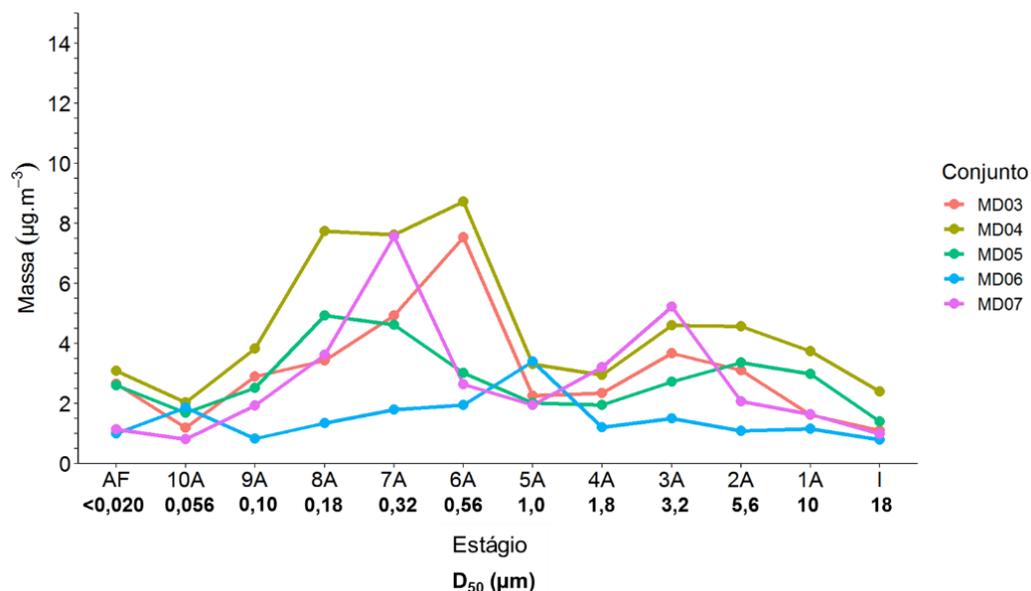


Figura 27: Distribuição de tamanho em massa dos conjuntos de filtros MD03 a MD07.

O conjunto MD09 tinha altas concentrações que foram reduzidas no MD10 (figura 28), em que temperatura (de 19,1°C para 19,9°C, figura 20 **(a)** e Apêndice G), umidade relativa (de 65,0 para 65,5%, figura 20 **(b)** e Apêndice G) e velocidade do vento (de 3,92 para 5,54 km.h⁻¹, figura 26 e Apêndice G) médias aumentaram, pressão média (de 929 para 928 hPa, figura 23 e Apêndice G) diminuiu, a altura da Camada Limite Convectiva permaneceu a mesma (837 m, figura 25 e Apêndice G) e houve 0,1 mm de precipitação que ocorreu durante uma hora no período de amostragem da MD10 (Figura 24 e Apêndice G). As concentrações voltaram a aumentar na maioria dos estágios no conjunto MD11, com o surgimento de dois picos acentuados nos estágios 0,32 e 10 µm. Temperatura média (20,3°C) aumentou e pressão (927 hPa), umidade relativa (63,5%), velocidade do vento (4,38 km.h⁻¹) e a altura da Camada Limite Convectiva (758 m) diminuíram e não houve registro de precipitação. É interessante notar o rápido aumento das concentrações em massa de um período para o outro. As concentrações baixaram muito no MD12, em que houve diminuição de temperatura média (16,1°C) e da altura da Camada Limite Convectiva (722 m), aumento de pressão (931 hPa), umidade relativa (87,6%) e velocidade do vento (6,80 km.h⁻¹) médias, e registro de precipitação de 0,8 mm (0,1 mm em uma hora e sete horas depois 0,7 mm distribuídos em cinco horas). No conjunto MD13 as concentrações em massa da maioria dos estágios aumentaram com relação às do MD12, mas continuaram baixas, com aumento de temperatura (17,0°C), pressão (932 hPa) e da altura da Camada Limite Convectiva (1714 m), e diminuição de umidade relativa (85,8%) e velocidade do vento (6,19 km.h⁻¹) médias. Não houve registro de precipitação, mas as concentrações não aumentaram tanto quanto as do conjunto MD11, provavelmente devido ao acumulado de precipitação na MD12 (0,8 mm) ter sido maior do que o da MD10 (0,1 mm), o que “limpou” mais a atmosfera. No conjunto MD14 houve aumento das concentrações, mas não muito intenso, e aumento de temperatura média (17,2°C), diminuição de umidade relativa (78,3%) e de velocidade do vento (2,96 km.h⁻¹) médias e da altura da Camada Limite Convectiva (872 m), e registro de precipitação de 0,1 mm durante uma hora. A pressão continuou com o mesmo valor médio do conjunto anterior. É preciso destacar que mesmo com o registro de precipitação, não houve diminuição nas concentrações, como observado nos casos anteriores (MD05, MD06, MD10 e MD12).

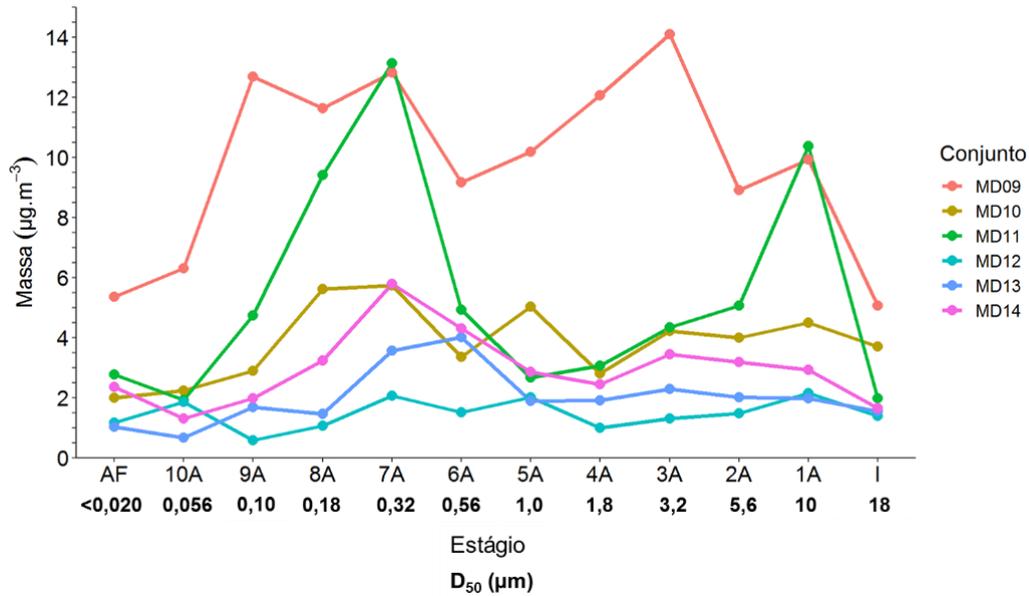


Figura 28: Distribuição de tamanho em massa dos conjuntos de filtros MD09 a MD14.

Para os conjuntos MD15 e MD16 (figura 29) o que se destaca é o surgimento de um pico na MD16 no estágio com D_{50} 0,056 μm e a aparente diluição do que estava presente na MD15 no estágio de 0,56 μm . De um para o outro a temperatura média aumentou (de 15,1°C para 15,5°C, figura 20 (a) e Apêndice G), e a pressão (de 928 para 926 hPa, figura 23 e Apêndice G), a umidade relativa (91,7 para 91,1%, figura 20 (b) e Apêndice G) e a velocidade do vento (de 5,50 para 4,33 $\text{km}\cdot\text{h}^{-1}$, figura 26 e Apêndice G) médias, e a altura da Camada Limite Convectiva (de 1356 para 879 m, figura 25 e Apêndice G) diminuíram. A precipitação acumulada na MD15 foi 3,7 mm (Figura 24 e Apêndice G) por três horas seguidas e a da MD16 foi de 13,6 mm por 11 horas seguidas e uma hora depois de seis horas do último registro da precipitação. Mesmo com alta diferença de acumulado de precipitação, as concentrações não diminuíram muito de um conjunto para o outro, o que pode indicar que essas são as concentrações de *background* do local de amostragens.

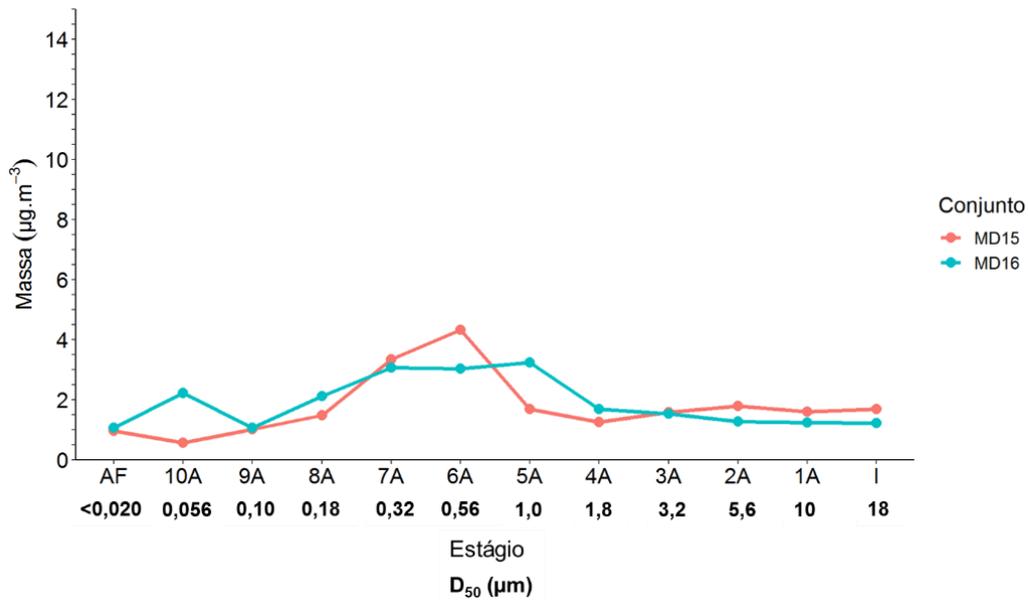


Figura 29: Distribuição de tamanho em massa dos conjuntos de filtros MD15 e MD16.

Comparando de forma mais geral essas três análises, concentrações de MP aumentando estiveram associadas com aumento de temperatura, diminuição de umidade relativa e velocidade do vento (com exceção do conjunto MD07, figura 27, para esta última variável, figura 26 e Apêndice G), e ausência de precipitação, nesta última a exceção foi o conjunto MD14 (figura 28) em que foram registrados 0,1 mm (figura 24 e Apêndice G). Diminuição das concentrações de MP esteve mais associada ao aumento de pressão, com exceção do conjunto MD10 (figura 28, em que a pressão média foi 929 hPa no MD09 e 928 hPa no MD10, figura 23 e Apêndice G), e de velocidade do vento e registro de precipitação. Também foi observado o aumento da umidade relativa, exceto para o conjunto MD05 (figura 27, em que a umidade relativa média do conjunto MD04 foi 76,1% e a do MD05 foi 66,3%, figura 20 **(b)** e Apêndice G). Nos casos de aumento das concentrações de MP, não foi possível afirmar nada com relação à pressão, e nos de diminuição, com relação à temperatura. Em ambas as situações não foi possível afirmar nada com relação à altura da Camada Limite Convectiva.

Com relação à passagem do sistema frontal durante a amostragem do conjunto MD06 (figura 21 **(a)**), houve aumento nas concentrações do MD03 para o MD04 (figura 27), diminuição no MD05 e mais diminuição no MD06 e aumentando bastante na MD07. No caso da passagem da frente na amostragem do conjunto

MD12 (figura 21 **(b)**), houve diminuição da MD09 para a MD10 (figura 28), bastante aumento na MD11, bastante diminuição na MD12 e aumento na MD13. O que os dois períodos têm em comum é a diminuição das concentrações durante a passagem da frente (figuras 27 e 28), porém a diminuição da MD12 (figura 28) foi bem mais intensa provavelmente por durante a amostragem da MD11 não ter sido registrada precipitação (durante a amostragem da MD05 foi registrado 0,2 mm de precipitação, figura 24 e Apêndice G) e durante a frente o acumulado ter sido maior (0,8 mm na MD12 comparado a 0,3 mm na MD06, figura 24 e Apêndice G). Outro aspecto similar é o aumento das concentrações um período após (figuras 27 e 28), sendo mais intenso no caso da MD06 (figura 27), provavelmente por ter ocorrido menor precipitação durante a passagem da frente nesse caso (0,3 mm da MD06 comparado a 0,8 mm da MD12, figura 24 e Apêndice G). As diferenças foram o aumento das concentrações da MD03 para a MD04 (figura 27) e a diminuição da MD09 para a MD10 (figura 28), o que pode ter sido causado por não ter sido registrada precipitação no primeiro caso nos dois períodos (figura 24 e Apêndice G), e ter sido registrada no segundo (0,1 mm na MD10). Outra diferença foi a diminuição da MD04 para a MD05 (figura 27) e o grande aumento na MD10 para a MD11 (figura 28), o que também pode ser explicado pela precipitação presente na MD05 (0,2 mm, figura 24 e Apêndice G) e a ausência dela na MD11.

Na maior parte das vezes, a precipitação foi eficiente para diminuir as concentrações, exceto para os conjuntos MD14, em que houve aumento das concentrações (figura 28) com registro de precipitação (0,1 mm, figura 24 e Apêndice G), e MD16, em que surgiu um pico no estágio de D_{50} 0,056 μm (figura 29) e houve diluição do pico observado no estágio de 0,56 μm do conjunto MD15 para os estágios de 0,32 a 1,0 μm do MD16, mesmo com registro de muita precipitação durante o período do MD15 e do MD16 (3,7 e 13,6 mm, respectivamente, figura 24 e Apêndice G). Entretanto, a temperatura média aumentou (figura 20 **(a)** e Apêndice G) e a umidade relativa (figura 20 **(b)** e Apêndice G) e a velocidade do vento (figura 25 e Apêndice G) médias diminuíram em ambos os casos, o que pode ter colaborado para estas observações. Outra possibilidade para explicar o que foi analisado nos conjuntos MD15 e MD16 (figura 29) é de essas concentrações serem as de *background* do local de amostragens. Um fato interessante foi o rápido aumento das concentrações dos conjuntos MD06 para MD07 (figura 27) e MD10

para MD11 (figura 28), não observado do MD12 para o MD13 (figura 28), provavelmente devido ao volume um pouco maior de precipitação neste caso (0,8 mm na MD12 comparado a 0,3 mm na MD06 e 0,1 mm na MD10, figura 24 e Apêndice G). O deslocamento dos picos observados nos conjuntos MD07 (figura 27) e MD11 (figura 28) pode indicar o crescimento das partículas com relação aos períodos dos conjuntos anteriores. As outras distribuições de tamanho em massa que não estão presentes no texto estão no Apêndice H.

Para melhor entender as relações entre as variáveis meteorológicas e as concentrações em massa de MP nos diferentes estágios foi feita a análise dos Coeficientes de Correlação Linear de Pearson apresentada na próxima sessão.

5.6. Correlações lineares das concentrações em massa das diferentes frações de tamanho do MP com as variáveis meteorológicas

As correlações lineares das concentrações em massa nos diferentes estágios foram todas positivas entre si (figura 30), as quais variaram entre 0,47, dos estágios 6A (D_{50} 0,56 μm) e AF ($< 0,020 \mu\text{m}$), e 0,97, do 3A (3,2 μm) com o 4A (1,8 μm). Isso mostra que quando as concentrações nos estágios aumentam as dos outros estágios também tendem a aumentar.

No caso das correlações entre as variáveis meteorológicas, houve forte correlação negativa entre temperatura (T) e umidade relativa (UR, -0,89, figura 30), devido ao fato explicado anteriormente na seção 3.4, em que aumento da temperatura leva à diminuição da umidade relativa e vice-versa, porque a pressão de vapor de saturação aumenta com o aumento da temperatura e é o denominador da fórmula da umidade relativa. Outra correlação negativa relevante foi entre temperatura e pressão (p, -0,53, figura 30), o que pode estar relacionado ao fato de que um dia antes da passagem de sistemas frontais é observado um aumento de temperatura e diminuição da pressão e durante a passagem da frente e um dia após, há a diminuição da temperatura e o aumento da pressão (Dametto & Rocha, 2006; Petterssen, 1956). A maior correlação positiva ocorreu entre umidade relativa e umidade específica (q, 0,57, figura 30). Após esta, a maior correlação foi entre pressão e umidade relativa (0,50, figura 30), pois antes da passagem da frente fria

durante o inverno, é observada diminuição nestas duas variáveis e durante a passagem e após, as duas variáveis apresentam aumento (Dametto & Rocha, 2006; Petterssen, 1956).

Nas correlações das variáveis meteorológicas com a concentração em massa de MP nos diferentes estágios, foram observadas correlações positivas com a temperatura (figura 30). Com relação às outras variáveis, foram obtidas correlações negativas em todos ou na maioria dos estágios (figura 30). As correlações positivas com temperatura podem ser explicadas tanto pela maior taxa de reações químicas, de conversões gás-partícula e de emissão biogênica, quanto pelo efeito da passagem de sistemas frontais, os quais antes de suas passagens levam ao aumento da temperatura (Dametto & Rocha, 2006; Petterssen, 1956) e concentrações mais altas de MP, e durante, à diminuição de temperatura (Dametto & Rocha, 2006; Petterssen, 1956) e transporte de MP pelo vento, além da precipitação (Prec) que causa a deposição úmida das partículas, diminuindo as concentrações, como foi observado na seção 5.5.

Diminuição da altura da Camada Limite Convectiva (CLC) está associada ao aumento da concentração em massa de MP para quase todos os estágios (figura 30), exceto para o 2A (D_{50} de 5,6 μm , 0,01) e o 6A (0,56 μm , 0,11), o que pode ser explicado por a menor espessura da camada diluir menos os poluentes na vertical, aumentando as concentrações próximo à superfície. O oposto ocorre com o aumento da espessura. Entretanto, os valores de correlação linear foram muito baixos (entre -0,15 e 0,11, figura 30), o que indica quase nenhuma relação linear entre a altura da Camada Limite Convectiva e as concentrações de MP nos diferentes estágios.

As correlações negativas de pressão e umidade relativa com as concentrações em massa (figura 30) podem ser explicadas pelo efeito da frente fria, em que antes da sua passagem diminui a pressão e a umidade relativa e tem maiores concentrações de MP, e durante e após é observado aumento nessas variáveis e diminuição do MP. O mesmo comportamento foi observado para a umidade específica (figura 30).

As correlações negativas de precipitação com as concentrações em massa na maioria dos estágios (figura 30) podem ser explicadas pelo fato de a precipitação

“limpar” a atmosfera. Esse comportamento não foi observado para os estágios 5A (D_{50} de 1,0 μm) e 10A (0,056 μm), nos quais as correlações foram 0,00 e 0,04, respectivamente. Assim como as correlações das concentrações em massa dos estágios com a altura da Camada Limite Convectiva, os valores das correlações com a precipitação são muito baixos (entre -0,27 e 0,04), o que indica relação linear muito baixa.

Velocidade do vento (VV) teve correlações negativas com todos os estágios (figura 30), com valores variando entre -0,54 e -0,17. Esse resultado mostra que provavelmente o vento atuou dispersando o MP para outras regiões.

As correlações mais intensas (maiores do que 0,50 ou menores do que -0,50, figura 30) foram as das variáveis temperatura e umidade relativa com os estágios 1A (D_{50} de 10 μm , 0,51 e -0,54, respectivamente), 2A (5,6 μm , 0,60 e -0,68), 7A (0,32 μm , 0,63 e -0,65), 8A (0,18 μm , 0,66 e -0,67), 9A (0,10 μm , 0,54 e -0,57), e AF (< 0,020 μm , 0,67 e -0,81); velocidade do vento com o estágio 6A (0,56 μm , -0,54); e umidade específica com AF (< 0,020 μm , -0,62). Isso mostra que estágios mais grossos e mais finos estão bem correlacionados com temperatura e umidade relativa e alguns mais finos com velocidade do vento e umidade específica. Todas essas correlações tiveram boa significância estatística (tabela 7).

Analisando os maiores valores de correlação de cada estágio do MP (figura 30), o maior do estágio I (D_{50} de 18 μm) foi com a umidade específica (-0,37); do 1A (10 μm) ao 4A (1,8 μm), do 7A (0,32 μm) ao 9A (0,10 μm) e no AF (< 0,020 μm), foram com a umidade relativa (-0,54, -0,68, -0,43 e -0,40, respectivamente; -0,65, -0,67 e -0,57; e -0,81, respectivamente); no 5A (1,0 μm) e no 6A (0,56 μm) foram com a velocidade do vento (-0,35 e -0,54); e no 10A (0,056 μm), com a temperatura (0,41).

Analisando os maiores valores de correlação de cada variável meteorológica (figura 30), temperatura, umidade relativa, umidade específica e precipitação tiveram maior influência no estágio AF (D_{50} < 0,020 μm , 0,67, -0,81, -0,62 e -0,27), pressão no 2A (5,6 μm , -0,47), velocidade do vento no 6A (0,56 μm , -0,54) e altura da Camada Limite Convectiva no I (18 μm , -0,15).

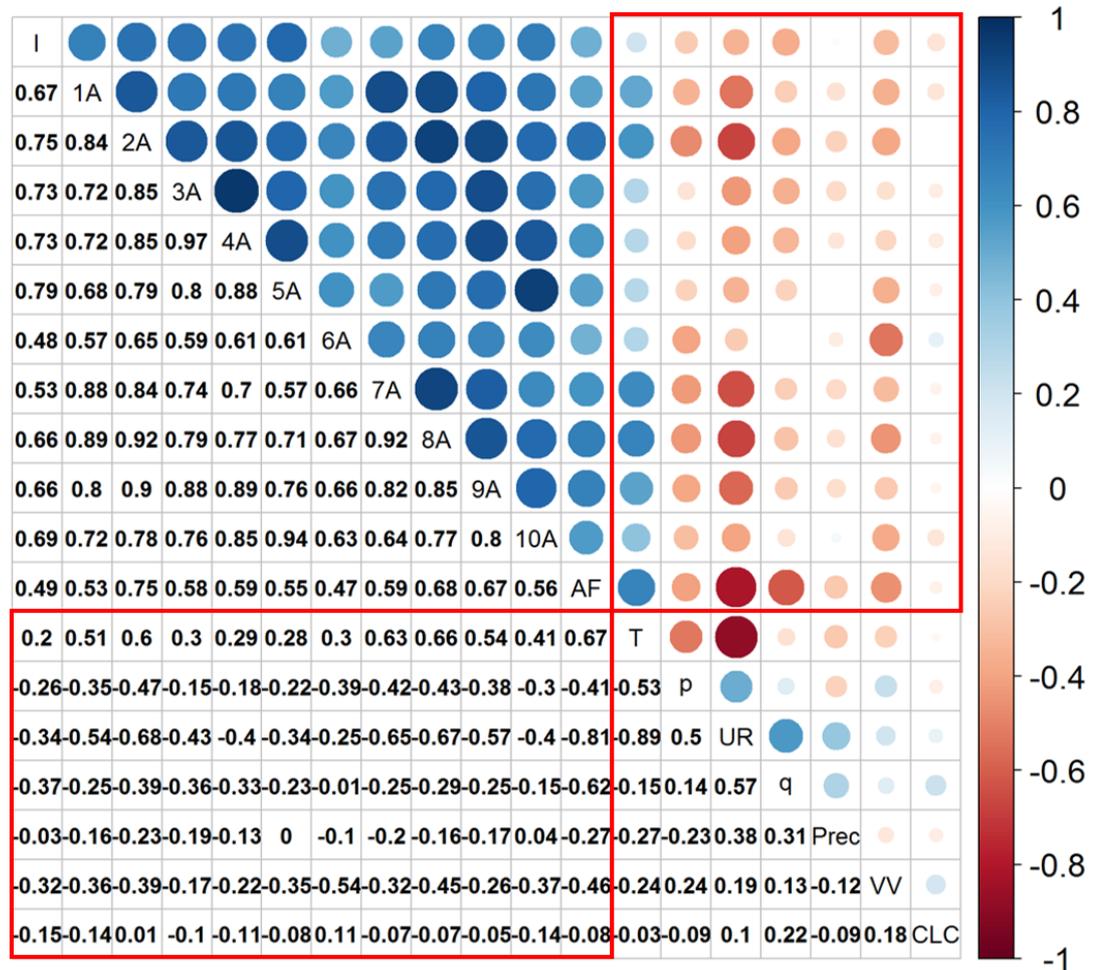


Figura 30: Correlograma dos Coeficientes de Correlação Linear de Pearson dos dados de concentração em massa de MP em cada estágio do MOUDI e as variáveis meteorológicas. São apresentadas a matriz de correlação (abaixo e à esquerda) e a intensidade das correlações (acima e à direita). Os quadrados vermelhos destacam as correlações entre as concentrações em massa dos estágios e as variáveis meteorológicas.

Tabela 7: Valores-p da matriz de Coeficientes de Correlação Linear de Pearson das concentrações em massa de MP com as variáveis meteorológicas. Os destaques em negrito são para os valores iguais ou menores do que o nível de significância escolhido de 0,05 (significância estatística moderada, Fisher, 1954).

	I	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	AF
T	0,27	<0,01	<0,01	0,10	0,12	0,13	0,11	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
P	0,16	0,06	0,01	0,42	0,33	0,23	0,03	0,02	0,02	0,03	0,10	0,03
UR	0,06	<0,01	<0,01	0,02	0,02	0,06	0,17	<0,01	<0,01	<0,01	0,03	<0,01
q	0,04	0,18	0,03	0,05	0,07	0,22	0,96	0,18	0,11	0,17	0,42	<0,01
Prec	0,89	0,40	0,22	0,29	0,48	1,00	0,58	0,29	0,38	0,35	0,81	0,15
VV	0,08	0,05	0,03	0,37	0,24	0,05	<0,01	0,08	0,01	0,16	0,04	0,01
CLC	0,42	0,45	0,97	0,60	0,57	0,66	0,57	0,71	0,72	0,78	0,46	0,69

6. Conclusões

Ao longo dos anos, observou-se pelo menos uma moda nas partículas mais finas e uma nas mais grossas nas distribuições de tamanho em concentração de massa de MP, variando os D_{50} em que os máximos ocorriam. As concentrações em massa do MPF e do MP Total foram menores em 2012 e 2017-2018 com relação aos outros anos, sendo as de 2012 menores do que as de 2017-2018, mesmo comparando com valores amostrados no verão de 1998.

Nos períodos amostrados neste trabalho, as concentrações de MP_{10} e $MP_{1,8}$ apresentaram variação, proporcionando às análises as mais diversas concentrações em massa de MP. A porcentagem do $MP_{1,8}$ no MP_{10} deste trabalho com o MOUDI foi maior do que a do $MP_{2,5}$ no MP_{10} medido pela CETESB. Isso pode ter ocorrido devido aos métodos serem diferentes para determinar a concentração em massa do MP; ou por o MP_{10} medido pela CETESB ter concentrações mais altas, pois os dados selecionados foram da estação de Pinheiros, próxima a vias de intenso tráfego, enquanto que os de $MP_{2,5}$ podiam ter menores concentrações, pois foram medidos dentro da Cidade Universitária da USP, onde o tráfego é menos intenso; ou as concentrações de $MP_{1,8}$ foram mais altas e/ou as de MP_{10} mais baixas no ponto de amostragens com o MOUDI em relação ao medido pela CETESB.

Analisando a distribuição de tamanho da concentração em massa média foi observado duas modas, uma nas partículas mais finas e a outra nas mais grossas, sendo o pico das partículas mais finas maior do que o das mais grossas. Além disso um pico foi observado nas partículas com $D_{50} < 0,020 \mu\text{m}$. As maiores concentrações de BC foram observadas em partículas nos estágios de D_{50} menores do que $0,32 \mu\text{m}$ e as distribuições estatísticas representaram satisfatoriamente os dados, com poucos *outliers*.

Os elementos Cr, P e Cu tiveram picos de concentrações médias em partículas mais finas e mais grossas, enquanto o Zn teve pico de concentração somente nas partículas mais finas. Al, Fe, Si e Ti tiveram picos de concentrações nas partículas mais grossas, com modas bem definidas, o que condiz com as prováveis fontes desses elementos no MP grosso (ressuspensão de partículas do solo, de pavimentos e de construção civil). Entretanto também foi observado um pico no estágio de $D_{50} < 0,020 \mu\text{m}$. SO_4^{2-} , NH_4^+ , K^+ e $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ tiveram maiores

concentrações médias nas partículas finas, e Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} e NO_3^- tiveram picos de concentrações médias nas partículas mais grossas. SO_4^{2-} e NH_4^+ tiveram distribuições de tamanho semelhantes, o mesmo ocorrendo para o Na^+ e o Cl^- , e para o Ca^{2+} e o Mg^{2+} , o que indica que cada par destes íons pode ter a mesma fonte.

O balanço de massa evidenciou que o BC teve maiores porcentagens nas concentrações em massa das partículas mais finas, SO_4^{2-} e NH_4^+ nas partículas com D_{50} entre 0,18 e 0,56 μm , e Na^+ , Cl^- , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , CaCO_3 e MgO nas mais grossas. K^+ teve pequena participação nas partículas mais finas, P_2O_5 , ZnO , MnO_2 e NiO nas mais finas e mais grossas e NO_3^- nas mais grossas. A maior porcentagem das concentrações em massa em cada estágio não pôde ser explicada com a metodologia aplicada neste estudo e se deve em parte a compostos orgânicos e água.

Analisando as distribuições de tamanho em massa de alguns conjuntos de filtros amostrados com as variáveis meteorológicas, foi possível observar que concentrações de MP aumentando estiveram associadas com aumento da temperatura e diminuição da umidade relativa e da velocidade do vento, e ausência de precipitação. Concentrações diminuindo estiveram associadas ao aumento da pressão, da velocidade do vento e da umidade relativa, e registro de precipitação. Não foi possível concluir nada com relação à pressão e às concentrações de MP aumentando e com à temperatura com as concentrações diminuindo. Em ambos os casos não foi possível concluir nada com relação à altura da Camada Limite Convectiva. Com relação à passagem de frentes frias, foi possível observar a diminuição das concentrações de MP durante a passagem e aumento um período após. Os acumulados de precipitação influenciaram na diminuição das concentrações e na intensidade do aumento após seus registros. Nas amostragens dos conjuntos MD15 e MD16 foi possível observar as prováveis concentrações de *background* de MP nos diferentes estágios ou a influência das outras variáveis nas concentrações. Outro fato interessante foi o deslocamento dos picos de concentrações de alguns conjuntos, indicando o envelhecimento das partículas.

As correlações lineares das concentrações em massa de MP nos diferentes estágios com as variáveis meteorológicas foram positivas com a temperatura e no

geral, negativas com relação às demais variáveis analisadas. As explicações para isso são:

- Correlações positivas com a temperatura: aumento de temperatura aumenta as taxas de reações químicas, de conversões gás-partículas e as emissões biogênicas, aumentando as concentrações em massa de MP. Além disso, um pouco antes das passagens de frentes frias ocorre o aumento da temperatura e das concentrações de MP, e durante a diminuição em ambos. No caso do MP isso ocorre porque a precipitação causa a sua deposição úmida e o vento o transporta para outras regiões durante a passagem do sistema frontal;
- Correlações negativas com a pressão e a umidade relativa: antes da passagem de frentes frias, essas duas variáveis diminuem e durante aumentam. Comportamento contrário é observado nas concentrações de MP antes e durante a passagem. O mesmo motivo pode explicar as correlações negativas com a umidade específica;
- Correlações negativas com a precipitação: essa variável diminui as concentrações de MP por levar à sua deposição úmida;
- Correlações negativas com a velocidade do vento: o vento atuou dispersando o MP do local de amostragens para outras regiões;
- Correlações negativas com a altura da Camada Limite Convectiva: a menor espessura da camada, leva à menor extensão da turbulência na vertical, diluindo menos o MP e aumentando as concentrações próximo à superfície. O oposto ocorre com o aumento da espessura, levando a menores concentrações próximo à superfície.

Outras observações da análise de correlação linear foram que estágios de MP mais grossos e mais finos estiveram bem correlacionados com temperatura e umidade relativa e alguns mais finos com velocidade do vento e umidade específica, todos com boa significância estatística. Umidade relativa foi a variável com correlações mais intensas analisando cada estágio de concentração em massa de MP. Temperatura, umidade relativa, umidade específica e precipitação tiveram maior influência no estágio das partículas $< 0,020 \mu\text{m}$, pressão no das de D_{50} de $5,6 \mu\text{m}$,

velocidade do vento no de $0,56 \mu\text{m}$ e altura da Camada Limite Convectiva no de $18 \mu\text{m}$, quando foi analisado qual estágio cada variável meteorológica mais influenciou.

Este trabalho apresentou as características das distribuições estatísticas das concentrações em massa e de BC, elementos e íons em diferentes frações de tamanho do MP. Também foi realizado o balanço de massa por estágio, contribuindo para um maior entendimento da participação de cada composto na concentração em massa de partículas com diferentes intervalos de tamanho. Analisando a distribuição em massa com relação às variáveis meteorológicas e a correlação das concentrações em massa dos estágios com as variáveis, foi possível compreender melhor as relações das distribuições e das frações de tamanho do MP com as variáveis meteorológicas. A maior contribuição dada foi a de estudar melhor a relação das variáveis meteorológicas com as concentrações em massa em diferentes frações de tamanho do MP na RMSP.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Seria interessante para trabalhos futuros:

- Fazer tabelas de concentrações de alguns elementos e íons dos trabalhos com o MOUDI feitos no IAG/USP ao longo dos anos;
- Fazer os gráficos de relações lineares entre SO_4^{2-} e NH_4^+ , Na^+ e Cl^- , e Ca^{2+} e Mg^{2+} , para verificar se têm a mesma fonte;
- Calcular os balanços de massa dos dados de 2017 e de 2018 separadamente para verificar se houve diferenças;
- Estimar o conteúdo de água líquida na concentração em massa do MP dos diferentes estágios com modelos para explicar uma parte da fração de “Outros” do balanço de massa;
- Fazer os gráficos de relação linear entre as concentrações em massa dos estágios e as variáveis meteorológicas que tiveram maior coeficiente de correlação linear, para verificar melhor as relações entre eles;
- Analisar as distribuições e concentrações de MP com relação à estabilidade e instabilidade atmosférica;
- Analisar alguns compostos químicos com relação às variáveis meteorológicas como foi feito para as concentrações em massa;
- Analisar a entrada de brisa marítima na concentração de MP e de compostos que têm como fonte as emissões oceânicas;
- Analisar sistemas de escala sinótica de forma mais integrada às variáveis meteorológicas.

Referências

- Albuquerque, T. T. A. (2005). *Distribuições de Tamanho, Composição Química e Identificação das Fontes do Aerossol Atmosférico de São Paulo: Um Estudo de Caso Para o Inverno de 2003* (Dissertação de Mestrado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Andrade, M. F. (1993). *Identificação de fontes da matéria particulada do aerossol atmosférico de São Paulo* (Tese de Doutorado). Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Andrade, M. F., Miranda, R. M., Fornaro, A., Kerr, A., Oyama, B., Andre, P. A., Saldiva, P. (2012). Vehicle emissions and PM_{2.5} mass concentrations in six Brazilian cities, *Air Quality, Atmosphere & Health*, 5, 79-88. Doi: 10.1007/s11869-010-0104-5
- Athanasopoulou, E., Rieger, D., Walter, C., Vogel, H., Karali, A., Hatzaki, M., ... Roussos, A. (2014). Fire risk, atmospheric chemistry and radiative forcing assessment of wildfires in eastern Mediterranean, *Atmospheric Environment*, 95, 113-125. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2014.05.077
- Atlas ambiental do município de São Paulo: Fase I: Diagnóstico e bases para a definição de políticas públicas para as áreas verdes no município de São Paulo* (Relatório Final). (2002). São Paulo, SP: PMSP.
- Boletim Mensal da Estação Meteorológica do IAG-USP de julho de 2018* (Boletim da Estação Meteorológica do IAG-USP). (2018). São Paulo, SP: Estação Meteorológica do IAG-USP.
- Boletim Mensal da Estação Meteorológica do IAG-USP de setembro de 2017* (Boletim da Estação Meteorológica do IAG-USP). (2017). São Paulo, SP: Estação Meteorológica do IAG-USP.
- Brito, J., Rizzo, L. V., Herckes, P., Vasconcellos, P. C., Caumo, S. E. S., Fornaro, A., Ynoue, R. Y., Artaxo, P., Andrade, M. F. (2013). Physical-chemical characterisation of the particulate matter inside two road tunnels in the São Paulo Metropolitan Area, *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13, 12199-12213. Doi: 10.5194/acp-13-12199-2013
- Brook, R. D., Rajagopalan, S., Pope III, C. A., Brook, J. R., Bhatnagar, A., Diez-Roux, A. V., ... Kaufman, J. D. (2010). Particulate Matter Air Pollution and Cardiovascular Disease: An Update to the Scientific Statement From the American Heart Association, *Circulation*, 121(21), 2331-2378. Doi: 10.1161/CIR.0b013e3181dbee1
- CETESB. (2019). Padrões de Qualidade do Ar. Recuperado de <https://cetesb.sp.gov.br/ar/padroes-de-qualidade-do-ar/>
- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. (2018, 21 de novembro). Resolução N° 491, de 19 de novembro de 2018. Dispõe sobre padrões de qualidade do ar. *Diário Oficial da União – Seção 1*. Recuperado de <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=740>
- Costa Neto, P. L. O. (1977). *Estatística* (1a ed.). São Paulo, SP: Editora Edgard Blücher Ltda.

- Coulter, R. L. (1990). A case study of turbulence in the stable nocturnal boundary layer, *Boundary-Layer Meteorology*, 52, 75-91. Doi: 10.1007/BF00123179
- CPTEC/INPE. (2019). Boletim Técnico. Recuperado de <http://tempo.cptec.inpe.br/boletimtecnico/pt>
- Cuxart, J., Yagüe, C., Morales, G., Terradellas, E., Orbe, J., Calvo, J., ... Conangla, L. (2000). Stable Atmospheric Boundary-Layer Experiment in Spain (SABLES 98): A Report, *Boundary-Layer Meteorology*, 96(3), 337-370. Doi: 10.1023/A:1002609509707
- Dametto, G. S., & Rocha, R. P. (2006). Características climáticas dos sistemas frontais na cidade de São Paulo, *XIV CBM: Anais 1980-2006*. Rio de Janeiro, RJ: Sociedade Brasileira de Meteorologia.
- Dayan, U., Shenhav, R., & Graber, M. (1988). The Spatial and Temporal Behavior of the Mixed Layer in Israel, *Journal of Applied Meteorology*, 27(12), 1382-1394. Doi: 10.1175/1520-0450(1988)027<1382:TSATBO>2.0.CO;2
- DBCity.com. (2019). São Paulo. Recuperado de <https://pt.db-city.com/Brasil-%C3%A3o-Paulo--S%C3%A3o-Paulo>
- Dominici, F., Peng, R. D., Bell, M. L., Pham, L., McDermott, A., Zeger, A. L., & Samet, J. M. (2006). Fine Particulate Air Pollution and Hospital Admission for Cardiovascular and Respiratory Diseases, *Journal of the American Medical Association*, 295(10), 1127-1134. Doi: 10.1001/jama.295.10.1127
- DSA (CPTEC/INPE). (2019). Banco de Dados de Imagens. Recuperado de <http://satelite.cptec.inpe.br/acervo/goes16.formulario.logic;jsessionid=405A0D5384CCBA8F2AA872A0D1A6BE09>
- Du, Y., Xu, X., Chu, M., Guo, Y., & Wang, J. (2016). Air particulate matter and cardiovascular disease: the epidemiological, biomedical, and clinical evidence, *Journal of Thoracic Disease*, 8(1), E8-E19. Doi: 10.3978/j.issn.2072-1439.2015.11.37
- Emissões veiculares no Estado de São Paulo: 2017* (Série Relatórios). (2018). São Paulo, SP: CETESB.
- EMPLASA. (2019). Região Metropolitana de São Paulo. Recuperado de <https://www.emplasa.sp.gov.br/RMSP>
- Emygdio, A. P. M., Andrade, M. F., Gonçalves, F. L. T., Engling, G., Zanetti, R. H. S., & Kumar, P. (2018). Biomarkers as indicators of fungal biomass in the atmosphere of São Paulo, Brazil, *Science of the Total Environment*, 612, 809-821. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.153
- Feltre, R. (2004). *Química Volume 1: Química Geral*. São Paulo, SP: Editora Moderna.
- Finlayson-Pitts, B. J., & Pitts, J. N. (2000). *Chemistry of the upper and lower atmosphere: Theory, experiments and applications*. San Diego, Ca: Academic Press.
- Fisch, G., Tota, J., Machado, L. A. T., Silva Dias, M. A. F., Lyra, R. F. F., Nobre, C. A., ... Gash, J. H. C. (2004). The convective boundary layer over pasture and forest in Amazonia, *Theoretical and Applied Climatology*, 78, 47-59. Doi: 10.1007/s00704-004-0043-x

- Fisher, R. A. (1954). *Statistical methods for research workers* (12th ed.). New York, NY: Hafner.
- Huang, K.-L., Liu, S.-Y., Chou, C. C. K., Lee, Y.-H., & Cheng, T.-J. (2017). The effect of size-segregated ambient particulate matter on Th1/Th2-like immune responses in mice, *PLoS ONE*, 12(2): e0173158, 1-16. Doi: 10.1371/journal.pone.0173158
- IPCC^a. (2013). Anthropogenic and Natural Radiative Forcing. In IPCC, *Fifth Assessment Report* (Chap. 8, pp. 659-740). Recuperado de https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter08_FINAL.pdf
- IPCC^b. (2013). Clouds and Aerosols. In IPCC, *Fifth Assessment Report* (Chap. 7, pp. 571-657). Recuperado de https://www.ipcc.ch/site/assets/uploads/2018/02/WG1AR5_Chapter07_FINAL-1.pdf
- Jacobson, M. Z. (2002). *Atmospheric pollution: History, science, and regulation*. New York, NY: Cambridge University Press.
- John, W., Wall, S. M., Ondo, J. L., & Winklmayr, W. (1990). Modes in the size distributions of atmospheric inorganic aerosol, *Atmospheric Environment*, 24A(9), 2349-2359. Doi: 10.1016/0960-1686(90)90327-J
- Kumar, A. (1979). Numerical Modeling of the Thermal Boundary Layer Near a Synthetic Crude Oil Plant, *Journal of the Air Pollution Control Association*, 29(8), 827-832. Doi: 10.1080/00022470.1979.10470869
- Lenzi, E., & Favero, L. O. B. (2009). *Introdução à química da atmosfera: Ciência, vida e sobrevivência* (1^a ed.). Rio de Janeiro, RJ: LTC.
- Macias, E. S., Blumenthal, D. L., Anderson, J. A., & Cantrell, B. K. (1980). Size and composition of visibility-reducing aerosols in southwestern plumes, *Annals New York Academy of Science*, 338, 233-257. Doi: 10.1111/j.1749-6632.1980.tb17124.x
- Miranda, R. M. (2001). *Caracterização físico-química e propriedades ópticas do aerossol urbano na região metropolitana de São Paulo* (Tese de Doutorado). Instituto Astronômico e Geofísico, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Myrick, R. H., Sakiyama, S. K., Angle, R. P., & Sandhu, H. S. (1994). Seasonal mixing heights and inversions at Edmonton, Alberta, *Atmospheric Environment*, 28(4), 723-729. Doi: 10.1016/1352-2310(94)90049-3
- Nobre, C. A., & Young, A. F. (Eds.). (2011). *Vulnerabilidades das megacidades brasileiras às mudanças climáticas: Região Metropolitana de São Paulo* (Relatório Final). São José dos Campos e Campinas, SP: INPE e Unicamp.
- Oliveira, M. G. L. (2007). *Evolução das distribuições de tamanho em massa e número do aerossol atmosférico em São Paulo* (Dissertação de Mestrado). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- PennState – College of Earth and Mineral Sciences. (2019). 3.1 Ways to Specify Water Vapor. Recuperado de <https://www.e-education.psu.edu/meteo300/node/519>
- Petterssen, S. (1956). *Weather Analysis and Forecasting* (2nd ed., Vol. 1). New York, NY: McGraw-Hill Book Co. Inc.

- Pope III, C. A., Cohen, A. J., & Burnett, R. T. (2018). Cardiovascular Disease and Fine Particulate Matter: Lessons and Limitations of an Integrated Exposure-Response Approach, *Circulation Research*, 122(12), 1645-1647. Doi: 10.1161/CIRCRESAHA.118.312956
- Ram, K., & Sarin, M. M. (2011). Day-night variability of EC, OC, WSOC and inorganic ions in urban environment of Indo-Gangetic plain: implications to secondary aerosol formation, *Atmospheric Environment*, 45(2), 460-468. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.09.055
- Rengarajan, R., Sudheer, A. K., & Sarin, M. M. (2011). Wintertime PM_{2.5} and PM₁₀ carbonaceous and inorganic constituents from urban site in western India, *Atmospheric Research*, 102(4), 420-431. Doi: 10.1016/j.atmosres.2011.09.005
- Sánchez, M. P. (2017). *Investigação da Camada Limite Urbana na Região Metropolitana de São Paulo* (Dissertação de Mestrado não publicada). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Sánchez-Ccoyllo, O. R., & Andrade, M. F. (2002). The influence of meteorological conditions on the behaviour of pollutants concentrations in São Paulo, Brazil, *Environmental Pollution*, 116, 257-263. Doi: 10.1016/s0269-7491(01)00129-4
- Santos, F. S., Pinto, J. A., Maciel, F. M., Horta, F. S., Albuquerque, T. T. A., & Andrade, M. F. (2019). Avaliação da influência das condições meteorológicas na concentração de material particulado fino (MP_{2,5}) em Belo Horizonte, MG, *Engenharia Sanitária e Ambiental*, 24(2), 371-381. Doi: 10.1590/S1413-41522019174045
- Santos, T. C., Reboita, M. S., & Carvalho, V. S. B. (2018). Investigação da Relação entre Variáveis Atmosféricas e a Concentração de MP₁₀ E O₃ no Estado de São Paulo, *Revista Brasileira de Meteorologia*, 33(4), 631-645. Doi: 10.1590/0102-7786334006
- Schneidmesser, E., Monks, P. S., Allan, J. D., Bruhwiler, L., Forster, P., Fowler, D., ... Sutton, M. A. (2015). Chemistry and the Linkages between Air Quality and Climate Change, *Chemical Reviews*, 115, 3856-3897. Doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00089
- Seibert, P., Beyrich, F., Gryning, S. E., Joffre, S., Rasmussen, A., Tercier, P. (2000). Review and intercomparison of operational methods for the determination of the mixing height, *Atmospheric Environment*, 34(7), 1001-1027. Doi: 10.1016/S1352-2310(99)00349-0
- Seidel, D. J., Ao, C. O., & Li, K. (2010). Estimating climatological planetary boundary layer heights from radiosonde observations: Comparison of methods and uncertainty analysis, *Journal of Geophysical Research*, 115(D16113), 1-15. Doi: 10.1029/2009JD013680
- Seinfeld, J. H., & Pandis, S. N. (2006). *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change* (2nd ed.). Hoboken, NJ: Wiley-Interscience.
- Slezakova, K., Morais, S., & Pereira, M. C. (2013). Forest fires in Northern region of Portugal: Impact on PM levels, *Atmospheric Research*, 127, 148-153. Doi: 10.1016/j.atmosres.2012.07.012

- Tai, A. P. K., Mickley, L. J., & Jacob, D. J. (2010). Correlations between fine particulate matter (PM_{2.5}) and meteorological variables in the United States: Implications for the sensitivity of PM_{2.5} to climate change, *Atmospheric Environment*, *44*, 3976-3984. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2010.06.060
- Turpin, B. J., & Huntzicker, J. J. (1995). Identification of secondary organic aerosol episodes and quantitation of primary and secondary organic aerosol concentration during SCAQS, *Atmospheric Environment*, *29*(23), 3527-3544. Doi: 10.1016/1352-2310(94)00276-Q
- University of Wyoming: College of Engineering. (2019). Department of Atmospheric Science. Recuperado de <http://weather.uwyo.edu/upperair/sounding.html>
- Valença, R. (2013). *Simulação Numérica da evolução diurna da Camada Limite Planetária na Região Metropolitana de São Paulo usando modelo LES: investigação do fluxo turbulento de calor latente* (Dissertação de Mestrado não publicada). Instituto de Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.
- Varejão-Silva, M. A. (2006). *Meteorologia e Climatologia [Versão Digital 2]*. Recuperado de http://www.icat.ufal.br/laboratorio/clima/data/uploads/pdf/METEOROLOGIA_E_CLIMATOLOGIA_VD2_Mar_2006.pdf
- Vieira-Filho, M., Pedrotti, J. J., & Fornaro, A. (2016). Water-soluble ions species of size-resolved aerosol: Implications for the atmospheric acidity in São Paulo megacity, Brazil, *Atmospheric Research*, *181*, 281-287. Doi: 10.1016/j.atmosres.2016.07.006
- Wallace, J. M., & Hobbs, P. V. (2006). *Atmospheric Science: An Introductory Survey* (2nd ed.). Burlington, MA: Academic Press.
- Wang, X., & Wang, K. (2016). Homogenized Variability of Radiosonde-Derived Atmospheric Boundary Layer Height over the Global Land Surface from 1973 to 2014, *Journal of Climate*, *29*, 6893-6908. Doi: 10.1175/JCLI-D-15-0766.1
- Whitby, K. T., & Sverdrup, G. M. (1980). California Aerosols: Their Physical and Chemical Characteristics, *Advanced Environmental Science & Technology*, *8*, 477-525. Doi: 10007544120/en/
- WHO Air quality guidelines for particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide: Global update, 2005, Summary of risk assessment (Guidelines). (2006). Geneva: WHO.
- Wu, J.-Z., Ge, D.-D., Zhou, L.F., Hou, L.-Y., Zhou, Y., & Li, Q.-Y. (2018). Effects of particulate matter on allergic respiratory diseases, *Chronic Diseases and Translational Medicine*, *4*(2), 95-102. Doi: 10.1016/j.cdtm.2018.04.001
- Yáñez, M. A., Baettig, R., Cornejo, J., Zamudio, F., Guajardo, J., & Fica, R. (2017). Urban airborne matter in central and southern Chile: Effects of meteorological conditions on fine and coarse particulate matter, *Atmospheric Environment*, *161*, 221-234. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2017.05.007
- Ynoue, R. Y. (2004). *Modelagem Numérica da Formação, Crescimento e Transporte das Partículas Inorgânicas Secundárias Constituintes do Aerossol Urbano na Região Metropolitana de São Paulo* (Tese de Doutorado). Instituto de

Astronomia, Geofísica e Ciências Atmosféricas, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Yu, T. W. (1978). Determining Height of the Nocturnal Boundary Layer, *Journal of Applied Meteorology*, 17, 28-33. Doi: 10.1175/1520-0450(1978)017<0028:DHOTNB>2.0.CO;2

Apêndices

Apêndice A – Identificações dos conjuntos de amostras com seus respectivos dias e horários amostrados

Amostra	Data Inicial	Horário Inicial	Data Final	Horário Final
MD01	24/08/2017	09:24	25/08/2017	09:20
MD02	25/08/2017	09:45	26/08/2017	09:45
MD03	28/08/2017	09:30	29/08/2017	09:30
MD04	29/08/2017	09:53	30/08/2017	09:27
MD05	30/08/2017	09:49	31/08/2017	09:25
MD06	31/08/2017	09:46	01/09/2017	09:39
MD07	01/09/2017	10:10	02/09/2017	10:10
MD08	04/09/2017	10:03	05/09/2017	09:40
MD09	18/07/2018	11:00	19/07/2018	11:00
MD10	19/07/2018	11:31	20/07/2018	11:31
MD11	20/07/2018	11:57	21/07/2018	11:40
MD12	21/07/2018	12:00	22/07/2018	11:16
MD13	22/07/2018	11:45	23/07/2018	11:30
MD14	23/07/2018	12:09	24/07/2018	12:01
MD15	02/08/2018	11:03	03/08/2018	11:13
MD16	03/08/2018	11:55	04/08/2018	12:05
MD17	13/08/2018	12:08	14/08/2018	11:48
MD18	14/08/2018	12:12	15/08/2018	11:33
MD19	15/08/2018	11:58	16/08/2018	11:51
MD20	16/08/2018	12:14	17/08/2018	11:51
MD21	17/08/2018	12:14	18/08/2018	11:57
MD22	18/08/2018	12:18	19/08/2018	12:19
MD23	19/08/2018	12:53	20/08/2018	12:35
MD24	20/08/2018	12:55	21/08/2018	12:30
MD25	21/08/2018	13:01	22/08/2018	12:56
MD26	30/08/2018	11:36	31/08/2018	11:32
MD27	31/08/2018	11:55	01/09/2018	11:57
MD28	05/09/2018	12:58	06/09/2018	12:48
MD29	06/09/2018	13:06	07/09/2018	13:06
MD30	11/09/2018	12:45	12/09/2018	12:50
MD31	12/09/2018	13:09	13/09/2018	12:49

Apêndice B – Estatística descritiva dos dados horários de concentração em massa de MP₁₀ e MP_{2,5} das Estações de Qualidade do Ar da CETESB

Cidade Universitária – USP – Ipen

MP_{2,5}					
Mês	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
µg.m⁻³					
jan/17	9,50	6,36	9,0	1,00	71,0
fev	13,0	8,05	11,0	1,00	48,0
mar	9,82	7,64	7,0	1,00	40,0
abr	10,6	7,55	9,0	1,00	43,0
mai	16,1	13,1	12,0	1,00	63,0
jun	18,1	14,9	13,0	1,00	87,0
jul	21,1	15,4	19,0	1,00	75,0
ago	21,4	15,8	19,0	1,00	73,0
set	28,4	17,8	28,0	1,00	115
out	21,1	18,4	16,5	1,00	133
nov	18,5	16,6	13,0	1,00	128
dez	12,8	8,98	11,0	1,00	54,0
jan/18	11,1	7,63	10,0	1,00	40,0
fev	10,4	7,74	8,0	1,00	48,0
mar	13,9	9,18	13,0	1,00	57,0
abr	15,8	11,0	14,0	1,00	86,0
mai	17,9	12,6	15,0	1,00	108
jun	21,5	16,3	18,0	1,00	102
jul	30,8	21,4	27,0	1,00	124
ago	16,1	12,4	13,0	1,00	71,0
set	18,0	11,8	16,0	1,00	66,0
out	13,5	9,48	11,0	1,00	54,0
nov	13,0	8,62	11,0	1,00	50,0
dez	14,6	9,95	13,0	1,00	62,0

Pinheiros

Mês	MP ₁₀					MP _{2,5}				
	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
	$\mu\text{g.m}^{-3}$									
jan/17	17,4	7,96	17,0	1,00	47,0	10,8	5,49	10,0	1,00	31,0
fev	24,0	11,4	22,0	2,00	75,0	14,2	7,81	13,0	1,00	47,0
mar	19,7	13,9	17,0	1,00	192	11,4	8,44	9,00	1,00	53,0
abr	19,4	11,3	17,0	1,00	64,0	11,0	7,34	9,00	1,00	46,0
mai	27,0	17,0	22,0	2,00	119	16,6	12,0	13,0	1,00	59,0
jun	30,6	19,2	26,0	1,00	100	19,1	14,4	15,0	1,00	65,0
jul	31,5	18,4	28,0	2,00	90,0	18,6	13,4	16,5	1,00	64,0
ago	34,2	22,3	30,0	1,00	114	-	-	-	-	-
set	46,3	22,8	45,0	2,00	141	-	-	-	-	-
out	26,4	15,2	24,0	1,00	68,0	15,3	10,5	13,0	1,00	54,0
nov	-	-	-	-	-	12,5	9,45	10,0	1,00	46,0
dez	22,6	14,9	21,0	1,00	124,0	12,9	9,55	11,0	1,00	55,0
jan/18	16,0	9,91	14,0	1,00	90,0	11,2	7,38	9,00	1,00	54,0
fev	-	-	-	-	-	10,3	7,29	8,00	1,00	42,0
mar	22,3	11,2	21,0	1,00	57,0	14,5	8,27	14,0	1,00	48,0
abr	25,9	13,1	24,0	1,00	80,0	16,4	10,4	14,0	1,00	89,0
mai	30,0	15,6	27,5	1,00	105	17,8	10,8	16,0	1,00	57,0
jun	37,2	26,8	33,0	1,00	181	21,8	17,1	17,0	1,00	107
jul	50,9	32,1	46,0	1,00	155	30,8	22,5	25,0	1,00	111
ago	25,3	20,7	19,0	1,00	127	15,0	11,9	12,0	1,00	81,0
set	26,7	16,3	25,0	1,00	151	17,3	11,0	16,0	1,00	66,0
out	19,3	14,0	16,0	1,00	93,0	13,9	9,81	12,0	1,00	65,0
nov	-	-	-	-	-	13,3	8,91	12,0	1,00	59,0
dez	27,1	13,8	25,0	3,00	87,0	14,9	9,68	13,0	1,00	56,0

Apêndice C – Estatística descritiva das concentrações em massa de MP₁₀ da Estação de Qualidade do Ar da CETESB de Pinheiros e de MP_{2,5} da Estação de Qualidade do ar da CETESB da Cidade Universitária – USP – Ipen dos períodos dos conjuntos amostrados no presente estudo, e apresentação dos dados de MP₁₀ e MP_{1,8} do presente estudo

Concentrações em massa de MP₁₀ da Estação de Qualidade do Ar da CETESB de Pinheiros e de MP_{2,5} da Estação de Qualidade do Ar da CETESB da Cidade Universitária – USP - Ipen

Conjunto	MP ₁₀					MP _{2,5}					MP _{2,5} /MP ₁₀
	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo	
	$\mu\text{g.m}^{-3}$										
MD1	32,9	12,9	35,0	16,0	57,0	17,2	11,5	17,5	1,00	38,0	0,52
MD2	36,9	13,3	37,0	6,00	64,0	22,1	12,2	22,0	2,00	45,0	0,60
MD3	44,1	11,3	44,5	13,0	69,0	27,6	17,5	27,0	1,00	65,0	0,63
MD4	72,7	17,7	71,5	49,0	114	50,3	12,1	51,5	29,0	73,0	0,69
MD5	43,7	33,6	47,0	1,00	114	33,3	21,7	40,0	1,00	62,0	0,76
MD6	9,92	6,42	8,00	2,00	29,0	4,58	2,92	4,50	1,00	10,0	0,46
MD7	19,3	7,81	20,0	3,00	34,0	12,2	7,44	10,5	2,00	26,0	0,63
MD8	57,5	17,1	55,0	31,0	87,0	35,9	18,7	32,0	18,0	115	0,62
MD9	84,0	38,1	90,0	15,0	155	45,1	22,1	48,0	2,00	80,0	0,54
MD10	58,1	19,2	54,0	29,0	99,0	27,4	10,8	27,0	7,00	53,0	0,47
MD11	83,9	29,7	88,5	42,0	131	50,9	29,3	48,0	13,0	124	0,61
MD12	17,2	17,9	9,00	3,00	69,0	11,7	10,8	7,50	1,00	37,0	0,68
MD13	24,9	12,6	21,0	6,00	55,0	17,0	9,16	16,0	2,00	35,0	0,68
MD14	54,6	22,3	55,5	17,0	89,0	30,9	19,0	28,0	6,00	80,0	0,57
MD15	16,0	6,00	15,0	3,00	28,0	12,9	6,72	11,5	3,00	28,0	0,81
MD16	20,8	6,86	20,0	11,0	38,0	14,1	9,14	11,0	3,00	46,0	0,68
MD17	20,8	8,69	19,0	5,00	35,0	14,9	11,2	11,0	3,00	47,0	0,72
MD18	37,6	20,8	34,0	10,0	103	20,0	13,0	15,0	3,00	53,0	0,53
MD19	14,9	3,65	14,0	9,00	24,0	9,81	8,63	7,00	1,00	37,0	0,66
MD20	12,1	5,05	12,0	3,00	24,0	8,67	7,39	6,00	1,00	29,0	0,72
MD21	10,5	4,97	9,00	3,00	23,0	11,7	10,4	9,00	1,00	44,0	1,11
MD22	21,3	7,06	20,5	10,0	48,0	18,2	11,8	13,5	4,00	48,0	0,86
MD23	30,8	17,7	25,0	2,00	69,0	19,0	11,4	17,5	3,00	44,0	0,62
MD24	41,8	17,9	42,5	8,00	77,0	22,6	11,5	18,5	9,00	60,0	0,54
MD25	31,0	14,3	30,0	13,0	65,0	18,9	15,8	16,0	1,00	71,0	0,61
MD26	59,7	37,2	73,0	1,00	127	29,2	14,0	30,0	6,00	52,0	0,49
MD27	75,1	32,1	84,0	25,0	151	37,0	18,1	38,0	5,00	66,0	0,49
MD28	16,7	5,43	16,0	6,00	30,0	8,83	7,62	6,00	1,00	26,0	0,53
MD29	24,8	9,80	22,5	13,0	47,0	17,1	10,5	19,0	2,00	35,0	0,69
MD30	20,5	9,24	19,0	5,00	37,0	14,3	9,60	11,0	4,00	46,0	0,70
MD31	26,9	13,5	23,0	9,00	61,0	15,2	10,4	13,0	2,00	45,0	0,57
										Média	0,64

Concentrações em Massa de MP₁₀ e MP_{1,8} do Presente Estudo

Conjunto	MP ₁₀	MP _{1,8}	MP _{1,8} /MP ₁₀
µg.m ⁻³			
MD1	28,3	20,0	0,71
MD2	42,0	32,7	0,78
MD3	35,6	27,2	0,76
MD4	52,2	39,3	0,75
MD5	32,4	23,6	0,72
MD6	17,1	13,4	0,78
MD7	31,8	22,9	0,72
MD8	51,9	37,2	0,72
MD9	113	80,3	0,71
MD10	42,4	29,7	0,70
MD11	62,4	42,7	0,68
MD12	16,2	11,3	0,70
MD13	22,5	16,2	0,72
MD14	33,9	24,3	0,72
MD15	19,6	14,6	0,75
MD16	21,6	17,5	0,81
MD17	17,1	11,6	0,68
MD18	31,6	24,3	0,77
MD19	15,1	9,65	0,64
MD20	9,95	6,73	0,68
MD21	10,1	8,05	0,79
MD22	17,4	13,9	0,80
MD23	19,9	15,5	0,78
MD24	25,9	20,2	0,78
MD25	19,2	14,9	0,77
MD26	41,7	30,5	0,73
MD27	44,8	33,9	0,76
MD28	22,1	13,9	0,63
MD29	22,8	14,5	0,63
MD30	19,2	13,6	0,71
MD31	23,2	17,2	0,74
Média			0,73

Apêndice D – Estatística descritiva dos dados de concentração em massa e de BC, elementos e íons por estágio

Massa

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
$\mu\text{g.m}^{-3}$					
I	1,51	1,08	1,22	0,450	5,06
1A	2,52	2,27	1,73	0,396	10,4
2A	2,73	1,71	2,07	0,764	8,90
3A	3,21	2,41	2,51	0,928	14,1
4A	2,49	2,04	2,05	0,783	12,1
5A	2,71	1,82	2,22	1,09	10,2
6A	3,56	2,09	3,03	0,719	9,17
7A	4,64	2,88	3,77	1,09	13,1
8A	3,27	2,74	2,12	0,760	11,6
9A	2,30	2,33	1,82	0,434	12,7
10A	1,46	1,19	1,16	0,366	6,31
AF	2,27	1,27	2,21	0,647	5,36

BC

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
$\mu\text{g.m}^{-3}$					
I	0,00813	0,00592	0,00729	0,000370	0,0197
1A	0,0202	0,0204	0,0122	0,000105	0,0668
2A	0,0311	0,0246	0,0271	0,00218	0,0845
3A	0,0445	0,0247	0,0434	0,00636	0,0970
4A	0,0304	0,0261	0,0233	0,00122	0,0935
5A	0,0529	0,0374	0,0422	0,00684	0,170
6A	0,114	0,0863	0,0909	0,00714	0,327
7A	0,464	0,451	0,257	0,0592	1,73
8A	0,445	0,448	0,262	0,0533	1,65
9A	0,449	0,426	0,231	0,0537	1,49
10A	0,286	0,203	0,203	0,0370	0,803
AF	0,230	0,127	0,180	0,0798	0,578

Cr

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	2,63	3,73	0,721	0,0899	11,9
1A	6,70	6,89	4,27	0,385	18,8
2A	0,690	0,176	0,692	0,456	1,01
3A	1,32	1,53	0,592	0,0269	4,52
4A	1,32	1,58	0,349	0,0651	4,25
5A	2,55	3,22	0,570	0,232	8,41
6A	2,42	3,04	0,703	0,0482	8,69
7A	3,54	4,57	1,32	0,113	14,5
8A	4,69	6,45	2,43	0,147	22,0
9A	0,695	0,670	0,523	0,0533	1,96
10A	4,14	5,56	3,21	0,0194	17,6
AF	4,66	11,1	0,414	0,0620	55,2

P

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	1,32	2,50	0,807	0,0841	13,5
1A	2,60	2,03	2,09	0,148	6,85
2A	3,57	2,54	3,11	0,255	11,7
3A	5,06	4,27	4,36	0,103	16,1
4A	2,56	2,08	1,76	0,400	7,38
5A	2,41	2,60	1,72	0,127	12,5
6A	9,63	11,0	6,32	0,437	36,9
7A	12,5	9,05	11,0	0,183	30,3
8A	3,37	3,51	2,17	0,0615	13,6
9A	1,06	1,02	0,871	0,0448	4,96
10A	0,602	0,393	0,646	0,00732	1,28
AF	1,51	1,14	1,33	0,135	4,33

Zn

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	0,584	0,424	0,524	0,0800	1,67
1A	1,47	0,727	1,61	0,327	3,23
2A	2,15	1,12	1,83	0,304	4,78
3A	6,65	5,03	4,81	0,538	21,2
4A	7,46	6,63	4,85	0,132	25,4
5A	15,1	13,6	9,51	0,530	45,4
6A	13,9	11,2	10,5	0,688	46,2
7A	9,01	7,46	6,67	1,15	27,3
8A	4,21	3,88	2,72	0,530	15,7
9A	2,46	2,31	1,40	0,265	8,75
10A	1,11	0,798	0,813	0,135	2,98
AF	2,49	2,12	2,02	0,367	10,2

Cu

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	1,10	0,719	1,43	0,0278	1,53
1A	0,677	0,348	0,657	0,271	1,12
2A	0,320	0,324	0,238	0,0167	0,97
3A	0,602	0,638	0,384	0,0776	2,70
4A	0,747	0,846	0,323	0,0457	2,78
5A	1,39	1,84	0,717	0,0629	5,58
6A	1,99	3,57	0,553	0,0538	15,4
7A	2,72	3,42	1,10	0,0495	14,0
8A	1,12	1,54	0,357	0,0141	5,33
9A	0,432	0,296	0,325	0,0289	0,986
10A	0,287	0,256	0,125	0,0883	0,628
AF	0,812	0,608	0,515	0,180	1,92

Al

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	4,78	3,83	3,14	0,541	17,3
1A	18,2	14,6	14,2	0,989	47,1
2A	37,1	31,6	28,5	1,75	137
3A	49,4	58,1	22,5	1,90	216
4A	26,8	31,6	12,4	1,57	110
5A	18,8	21,0	9,61	0,189	76,6
6A	9,39	10,0	6,42	0,268	39,9
7A	12,0	12,2	7,58	0,138	44,7
8A	6,41	5,61	4,95	0,275	22,0
9A	2,38	2,17	1,98	0,206	9,09
10A	1,99	1,75	1,46	0,131	6,36
AF	11,3	11,9	7,43	0,495	50,0

Fe

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	11,4	12,8	7,99	0,364	63,5
1A	38,9	30,4	33,2	0,879	114
2A	64,9	44,5	56,4	7,79	187
3A	103	90,3	62,7	21,1	341
4A	54,4	53,2	29,3	8,91	195
5A	41,8	40,1	24,7	3,80	149
6A	27,0	20,4	22,8	0,122	72,2
7A	21,8	20,3	13,3	0,751	64,4
8A	16,6	17,4	11,0	1,37	71,5
9A	5,84	3,09	5,67	0,610	12,2
10A	17,4	23,7	10,7	0,274	75,4
AF	24,2	30,0	18,5	3,17	156

Si

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	18,9	15,5	13,1	1,34	63,0
1A	66,7	52,1	60,8	5,55	221
2A	106	77,1	86,9	17,0	373
3A	130	135	67,7	18,1	572
4A	71,3	77,0	37,4	7,66	301
5A	53,1	52,9	31,7	7,05	241
6A	35,8	32,1	24,5	5,58	140
7A	27,7	29,0	15,6	0,885	117
8A	18,6	19,0	9,17	1,36	91,3
9A	15,7	16,6	12,0	1,61	87,7
10A	10,9	8,22	7,99	2,07	32,8
AF	36,8	36,5	23,8	5,77	160

Ti

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	0,719	0,570	0,569	0,116	2,51
1A	3,04	2,09	2,70	0,555	7,62
2A	5,49	4,04	4,69	0,845	15,7
3A	6,91	6,44	3,99	1,17	23,4
4A	3,77	3,80	1,89	0,442	13,0
5A	2,75	2,74	1,47	0,414	9,92
6A	1,45	1,17	1,08	0,291	4,71
7A	0,803	1,00	0,367	0,0309	3,91
8A	0,268	0,254	0,187	0,0212	0,853
9A	0,285	0,268	0,179	0,0441	0,987
10A	0,0859	0,102	0,0328	0,000663	0,296
AF	0,795	0,621	0,650	0,0114	2,62

SO₄²⁻

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	7,13	11,2	3,60	0,248	58,6
1A	9,52	5,20	9,66	0,603	24,9
2A	28,1	15,8	24,5	6,68	66,4
3A	54,9	26,9	53,6	15,6	122
4A	57,7	32,1	46,5	15,3	142
5A	138	147	95,0	24,9	737
6A	758	763	495	41,2	2946
7A	763	461	660	132	1607
8A	273	204	227	0,261	844
9A	92,2	65,5	73,5	12,8	260
10A	42,9	34,9	34,6	5,85	172
AF	66,6	58,1	46,4	2,35	207

NH₄⁺

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	5,47	16,1	0,0161	0,0149	84,3
1A	5,53	12,1	0,0309	0,0149	49,8
2A	3,87	7,57	0,0163	0,0149	25,8
3A	5,24	14,2	0,653	0,0147	73,7
4A	7,52	13,3	3,15	0,0149	57,3
5A	26,3	43,3	4,82	0,0151	195
6A	233	280	164	0,0157	1157
7A	237	173	191	7,95	632
8A	99,4	96,0	65,8	0,0151	338
9A	28,9	33,2	20,0	0,0150	118
10A	13,9	17,9	7,04	0,0151	68,7
AF	17,3	23,2	6,06	0,0150	100

K⁺

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	1,91	5,14	0,0333	0,0316	20,9
1A	1,53	4,59	0,0333	0,0316	23,1
2A	3,87	7,29	0,0343	0,0316	26,1
3A	3,71	6,25	0,0343	0,0316	19,9
4A	2,99	5,49	0,0338	0,0316	19,0
5A	7,15	12,4	0,0383	0,0316	56,0
6A	27,5	32,1	14,4	0,0316	118
7A	64,6	77,7	44,0	0,0325	364
8A	48,5	68,2	19,6	0,0316	237
9A	21,9	30,9	1,13	0,0316	120
10A	10,7	21,2	0,0350	0,0316	105
AF	15,0	21,6	9,43	0,0322	107

C₂O₄²⁻

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	0,412	0,926	0,119	0,113	3,48
1A	0,340	0,548	0,121	0,113	2,55
2A	0,360	0,605	0,120	0,113	2,46
3A	2,98	4,76	0,125	0,115	14,1
4A	4,41	7,59	0,126	0,113	27,7
5A	3,42	6,28	0,126	0,113	22,8
6A	7,12	9,71	1,30	0,113	26,7
7A	11,1	15,1	0,631	0,113	60,9
8A	4,19	6,87	0,133	0,113	28,0
9A	3,44	6,14	0,125	0,113	20,6
10A	0,308	0,561	0,119	0,113	2,54
AF	0,230	0,432	0,119	0,113	2,26

Na⁺

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	1,74	5,34	0,188	0,178	28,7
1A	7,52	18,1	0,195	0,179	96,2
2A	43,5	71,1	12,7	0,183	325
3A	108	132	76,4	0,188	556
4A	85,8	83,8	59,1	0,189	346
5A	65,0	51,1	56,9	0,213	232
6A	11,5	15,4	1,37	0,179	48,1
7A	0,589	1,34	0,184	0,176	6,04
8A	1,26	4,37	0,184	0,176	23,6
9A	0,332	0,575	0,184	0,178	2,92
10A	3,39	7,28	0,188	0,176	29,6
AF	2,21	3,98	0,188	0,179	17,3

Cl⁻

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	2,24	4,03	0,0387	0,0324	13,6
1A	9,07	20,6	3,42	0,0330	114
2A	34,5	48,4	13,1	0,0347	215
3A	65,6	98,6	18,4	0,0393	417
4A	33,1	42,2	17,7	0,0393	153
5A	19,3	31,9	7,57	0,0330	169
6A	2,64	4,79	0,0381	0,0324	18,5
7A	0,466	1,62	0,0339	0,0324	8,88
8A	0,913	4,05	0,0339	0,0324	22,5
9A	0,803	2,78	0,0339	0,0324	14,9
10A	1,90	5,88	0,0339	0,0324	28,1
AF	0,969	1,45	0,412	0,0331	6,89

Ca²⁺

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	38,9	51,1	22,4	0,0370	203
1A	86,2	68,6	57,1	0,0387	217
2A	173	113	139	7,17	443
3A	205	118	175	4,68	527
4A	164	104	144	6,80	431
5A	133	69,6	118	41,5	306
6A	102	42,5	101	26,6	191
7A	73,6	41,5	59,6	19,7	162
8A	35,9	32,7	27,9	0,0381	119
9A	23,3	30,6	11,5	0,0370	112
10A	13,7	19,7	0,0449	0,0370	64,7
AF	17,2	19,8	7,43	0,0370	54,8

Mg²⁺

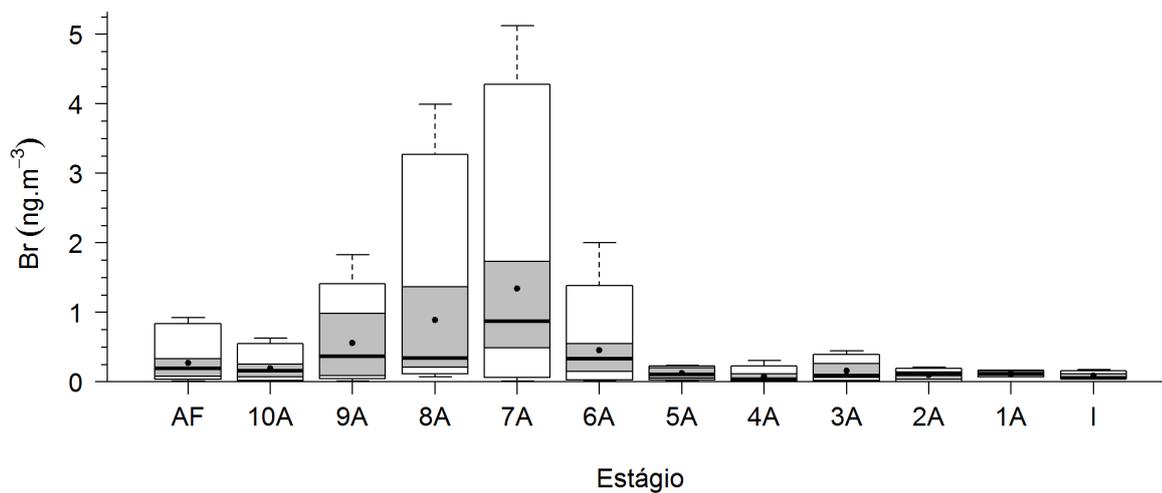
Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	6,97	7,13	5,34	0,0623	35,8
1A	13,0	9,34	13,3	0,0623	33,1
2A	29,5	15,4	28,1	1,90	80,1
3A	46,1	28,0	45,2	4,23	144
4A	40,3	25,0	39,1	0,543	118
5A	33,7	18,4	29,5	12,1	84,5
6A	19,1	9,79	17,2	4,24	37,8
7A	8,05	7,39	6,05	0,0635	32,8
8A	3,80	5,16	2,59	0,0623	22,4
9A	3,67	5,84	0,0692	0,0623	25,6
10A	3,02	4,20	0,312	0,0623	13,3
AF	1,85	2,71	0,0756	0,0623	7,79

NO₃⁻

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	2,13	6,93	0,0208	0,0191	35,9
1A	13,3	20,5	3,51	0,0193	66,2
2A	56,5	57,1	35,6	0,0196	215
3A	157	118	104	8,47	399
4A	131	89,5	87,6	6,47	390
5A	92,9	60,6	84,3	0,0208	274
6A	38,6	63,9	19,2	0,0193	343
7A	32,5	56,1	11,2	0,0193	238
8A	14,4	25,1	0,903	0,0191	95,5
9A	1,68	4,57	0,0199	0,0188	17,9
10A	1,51	4,71	0,0200	0,0188	20,0
AF	5,80	12,5	1,80	0,0194	52,5

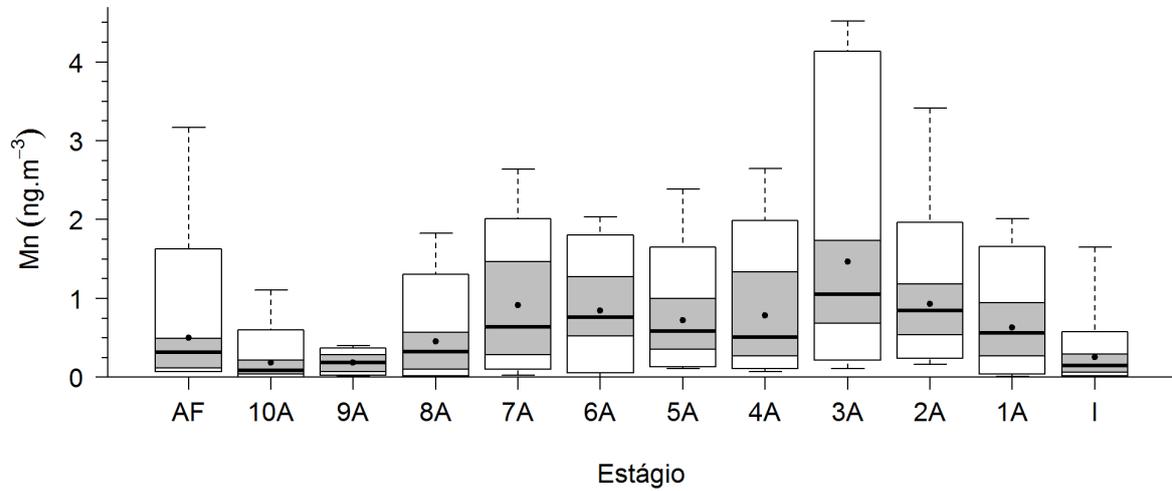
Apêndice E – Boxplots e estatística descritiva dos dados de elementos e íons por estágio com menores concentrações e não apresentados no texto

Br



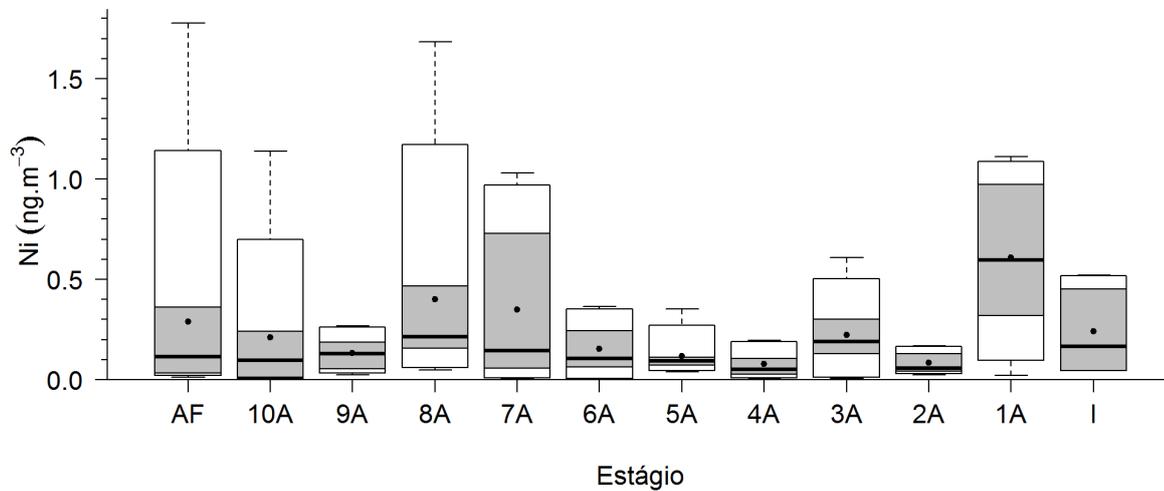
Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m⁻³					
I	0,0902	0,0550	0,0591	0,0491	0,174
1A	0,117	0,0525	0,115	0,0696	0,169
2A	0,098	0,0770	0,104	0,00471	0,210
3A	0,158	0,139	0,0918	0,00397	0,450
4A	0,0784	0,0914	0,0406	0,00344	0,304
5A	0,122	0,0810	0,110	0,0246	0,237
6A	0,459	0,478	0,331	0,0123	2,00
7A	1,34	1,32	0,873	0,0153	5,12
8A	0,891	1,03	0,344	0,0752	3,99
9A	0,563	0,536	0,367	0,0132	1,83
10A	0,195	0,171	0,161	0,00968	0,631
AF	0,270	0,259	0,193	0,00867	0,929

Mn

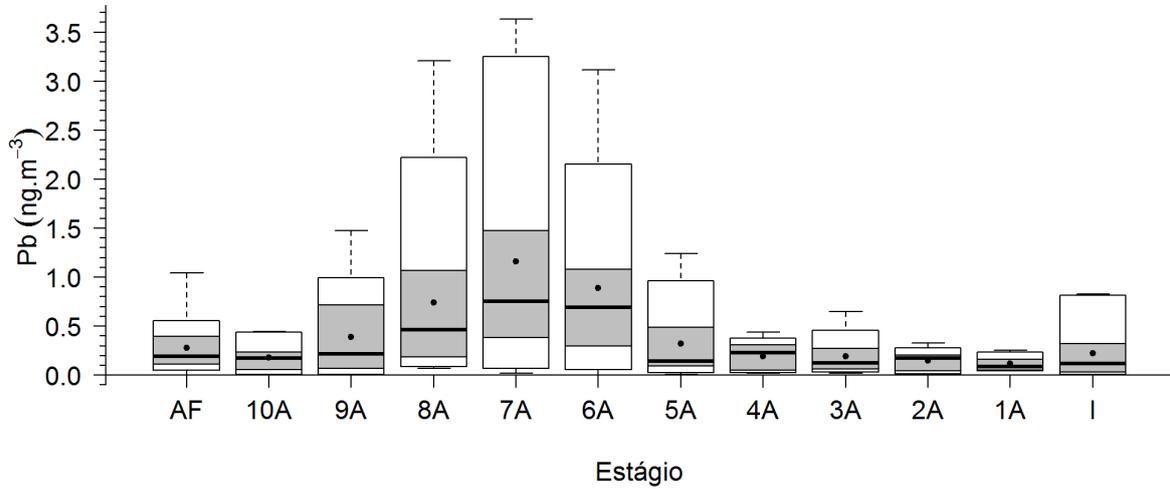


Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
	ng.m⁻³				
I	0,255	0,365	0,150	0,0141	1,65
1A	0,633	0,520	0,561	0,0144	2,01
2A	0,934	0,667	0,844	0,164	3,41
3A	1,47	1,22	1,05	0,108	4,51
4A	0,782	0,660	0,512	0,0754	2,64
5A	0,724	0,547	0,587	0,112	2,38
6A	0,850	0,534	0,762	0,00311	2,03
7A	0,912	0,752	0,637	0,0293	2,64
8A	0,453	0,467	0,326	0,0147	1,83
9A	0,187	0,124	0,186	0,0150	0,398
10A	0,187	0,275	0,086	0,00374	1,11
AF	0,502	0,667	0,315	0,0719	3,17

Ni

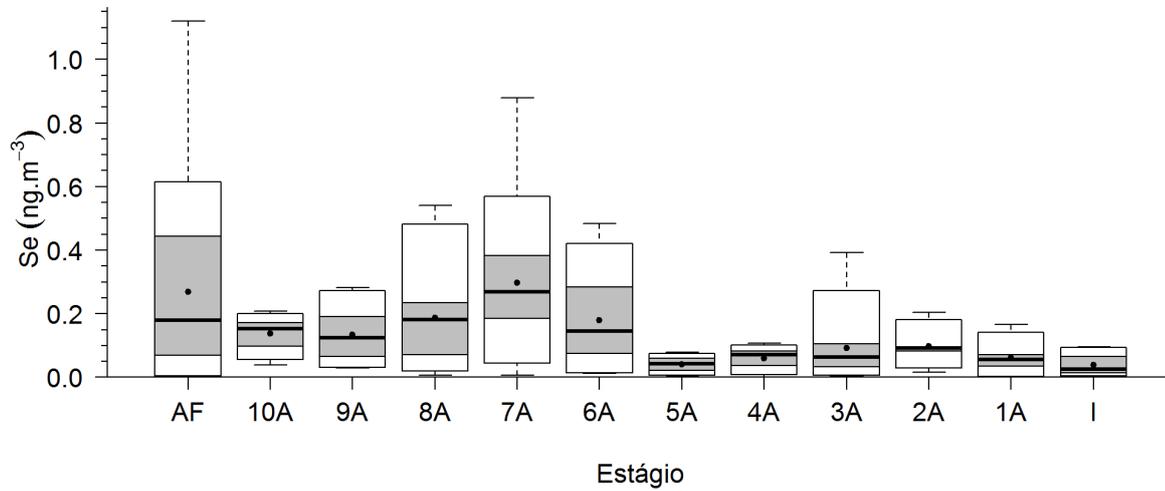


Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
	ng.m ⁻³				
I	0,241	0,230	0,164	0,0437	0,520
1A	0,609	0,444	0,596	0,0225	1,11
2A	0,083	0,0610	0,0571	0,0242	0,169
3A	0,224	0,191	0,189	0,00647	0,607
4A	0,0773	0,0730	0,0518	0,00302	0,197
5A	0,118	0,0984	0,0947	0,0397	0,352
6A	0,153	0,123	0,105	0,00620	0,363
7A	0,350	0,380	0,146	0,00706	1,03
8A	0,399	0,429	0,213	0,0469	1,68
9A	0,133	0,0883	0,131	0,0236	0,269
10A	0,210	0,310	0,0973	0,00686	1,14
AF	0,290	0,464	0,113	0,0130	1,78

Pb

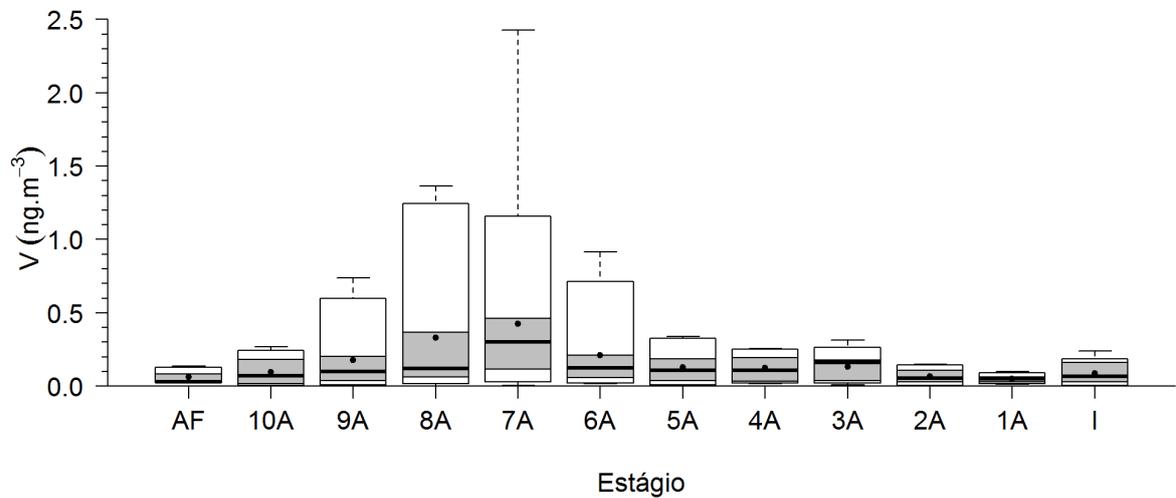
Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
	ng.m⁻³				
I	0,224	0,278	0,121	0,00855	0,829
1A	0,116	0,0856	0,0857	0,0448	0,255
2A	0,149	0,0990	0,175	0,00511	0,331
3A	0,190	0,165	0,126	0,0220	0,651
4A	0,190	0,144	0,227	0,0202	0,440
5A	0,320	0,331	0,146	0,00942	1,24
6A	0,889	0,774	0,691	0,00230	3,11
7A	1,16	1,09	0,754	0,0187	3,63
8A	0,744	0,786	0,462	0,0684	3,21
9A	0,393	0,403	0,218	0,00144	1,47
10A	0,178	0,132	0,172	0,00520	0,447
AF	0,278	0,226	0,192	0,00158	1,04

Se

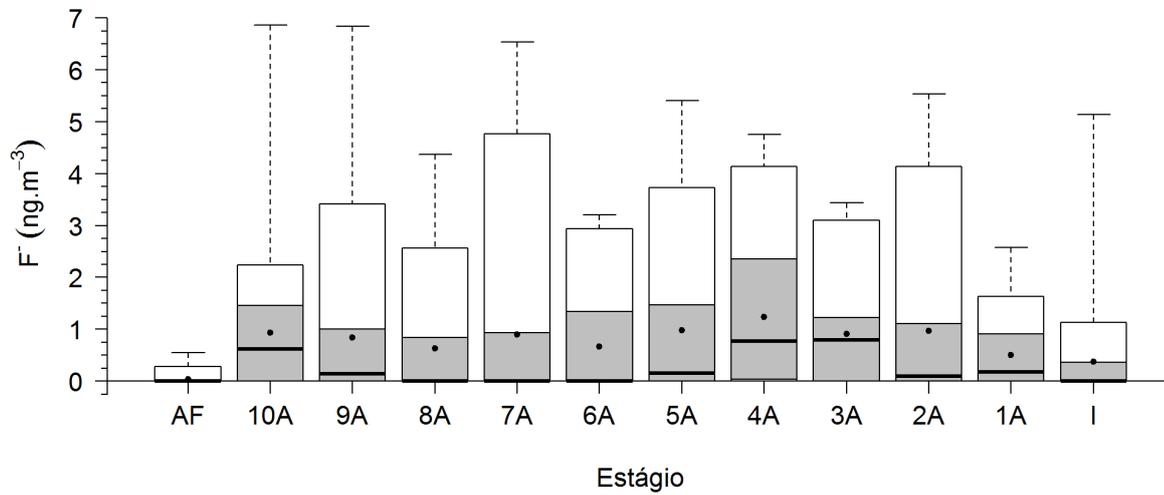


Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
	ng.m ⁻³				
I	0,0382	0,0355	0,0248	0,00402	0,097
1A	0,0611	0,0487	0,0566	0,000871	0,166
2A	0,0976	0,0671	0,0928	0,0166	0,203
3A	0,0927	0,113	0,0639	0,00551	0,393
4A	0,0602	0,0416	0,0721	0,000880	0,107
5A	0,0409	0,0375	0,0419	0,00287	0,078
6A	0,180	0,146	0,146	0,0129	0,483
7A	0,297	0,194	0,269	0,00584	0,878
8A	0,187	0,148	0,182	0,00576	0,541
9A	0,133	0,081	0,124	0,0291	0,283
10A	0,137	0,0524	0,154	0,0390	0,207
AF	0,269	0,275	0,180	0,00325	1,12

V



Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
	ng.m⁻³				
I	0,0882	0,0740	0,0648	0,00404	0,239
1A	0,0507	0,0287	0,0504	0,0123	0,098
2A	0,0651	0,0481	0,0555	0,00552	0,150
3A	0,132	0,0922	0,161	0,00727	0,313
4A	0,124	0,0872	0,108	0,0181	0,255
5A	0,127	0,111	0,107	0,00229	0,337
6A	0,210	0,243	0,126	0,0187	0,914
7A	0,426	0,493	0,301	0,00350	2,43
8A	0,332	0,429	0,118	0,000566	1,37
9A	0,178	0,208	0,0999	0,00162	0,737
10A	0,0970	0,0912	0,0710	0,00157	0,269
AF	0,0640	0,0638	0,0291	0,0252	0,138

F⁻

Estágio	Média	DP	Mediana	Mínimo	Máximo
ng.m ⁻³					
I	0,373	0,986	0,00233	0,00223	5,14
1A	0,498	0,656	0,174	0,00223	2,58
2A	0,973	1,49	0,101	0,00223	5,54
3A	0,907	1,02	0,796	0,00223	3,44
4A	1,24	1,46	0,768	0,00227	4,76
5A	0,977	1,44	0,150	0,00223	5,41
6A	0,665	1,00	0,00245	0,00226	3,21
7A	0,902	1,74	0,00270	0,00226	6,53
8A	0,625	1,02	0,00259	0,00226	4,36
9A	0,836	1,48	0,144	0,00227	6,84
10A	0,936	1,35	0,618	0,00223	6,86
AF	0,0396	0,124	0,00233	0,00223	0,555

Apêndice F – Porcentagens dos compostos no balanço de massa

BC, K⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻ e P₂O₅ + ZnO + MnO₂ + NiO

Estágio	BC	K⁺	NH₄⁺	SO₄²⁻	P₂O₅ + ZnO + MnO₂ + NiO
%					
I	0,538	0,127	0,362	0,472	0,295
1A	0,801	0,0607	0,220	0,378	0,378
2A	1,14	0,142	0,142	1,03	0,454
3A	1,39	0,116	0,163	1,71	0,698
4A	1,22	0,120	0,303	2,32	0,662
5A	1,95	0,264	0,973	5,11	0,943
6A	3,20	0,773	6,54	21,3	1,15
7A	10,0	1,39	5,11	16,4	0,899
8A	13,6	1,49	3,05	8,37	0,434
9A	19,5	0,951	1,25	4,00	0,258
10A	19,6	0,735	0,956	2,94	0,227
AF	10,2	0,663	0,761	2,93	0,339

NO₃⁻, Al₂O₃ + Fe₂O₃ + SiO₂ + TiO₂, Na⁺ + Cl⁻, CaCO₃ + MgO e Outros

Estágio	NO₃⁻	Al₂O₃ + Fe₂O₃ + SiO₂ + TiO₂	Na⁺ + Cl⁻	CaCO₃ + MgO	Outros
%					
I	0,141	4,44	0,264	7,20	86,0
1A	0,526	9,44	0,658	9,41	78,1
2A	2,07	14,6	2,85	17,6	60,0
3A	4,89	16,5	5,40	18,4	50,6
4A	5,26	11,6	4,78	19,2	54,4
5A	3,44	7,89	3,12	14,3	61,8
6A	1,09	3,81	0,397	8,07	53,4
7A	0,701	2,47	0,0227	4,26	58,4
8A	0,442	2,33	0,0665	2,94	67,1
9A	0,0731	2,04	0,0493	2,80	68,9
10A	0,104	3,57	0,363	2,70	68,7
AF	0,256	6,00	0,140	2,03	76,7

Apêndice G - Estatística descritiva dos dados meteorológicos por período dos conjuntos de amostras

T, UR e p

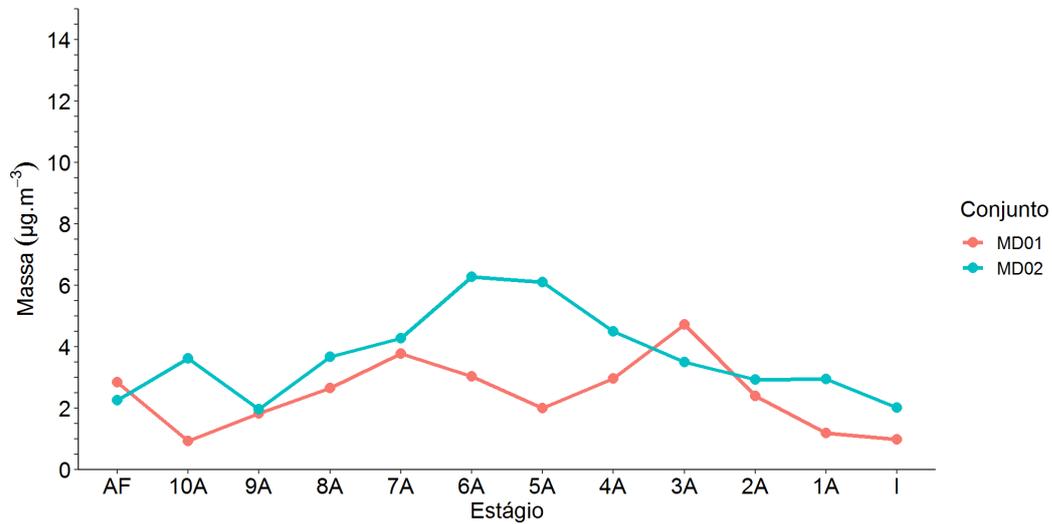
Conjunto	T (°C)			UR (%)			p (hPa)
	Média	Mínima	Máxima	Média	Mínima	Máxima	Média
MD01	16,3	13,5	22,4	79,1	43,0	95,0	931
MD02	16,3	11,5	24,4	80,5	45,0	98,0	930
MD03	16,4	10,9	25,2	77,7	41,0	96,0	928
MD04	18,6	13,2	26,7	76,1	34,0	96,0	927
MD05	21,2	15,2	30,6	66,3	23,0	94,0	928
MD06	15,5	14,6	17,6	89,4	81,0	94,0	934
MD07	16,4	14,3	20,8	79,8	53,0	92,0	935
MD08	19,2	12,5	28,1	63,2	18,0	91,0	930
MD09	19,1	13,0	26,9	65,0	33,0	92,0	929
MD10	19,9	13,1	27,1	65,5	37,0	99,0	928
MD11	20,3	13,4	28,5	63,5	34,0	91,0	927
MD12	16,1	12,3	26,5	87,6	36,0	97,0	931
MD13	17,0	15,1	20,9	85,8	65,0	96,0	932
MD14	17,2	12,6	24,2	78,3	43,0	95,0	932
MD15	15,1	14,5	16,1	91,7	83,0	97,0	928
MD16	15,5	13,9	20,0	91,1	65,0	98,0	926
MD17	15,4	13,0	21,9	77,8	51,0	91,0	928
MD18	15,9	11,4	26,6	81,9	33,0	99,0	927
MD19	14,9	14,1	17,7	87,7	74,0	93,0	931
MD20	14,5	13,0	17,9	91,5	76,0	97,0	935
MD21	14,8	12,3	18,6	90,0	69,0	96,0	934
MD22	16,9	14,2	24,1	80,2	45,0	91,0	932
MD23	19,0	13,8	25,5	69,0	30,0	95,0	931
MD24	19,0	12,0	26,7	62,6	29,0	94,0	931
MD25	16,9	14,5	26,4	80,4	31,0	94,0	931
MD26	21,1	14,7	29,4	58,1	30,0	86,0	926
MD27	22,2	15,9	29,5	53,5	26,0	88,0	925
MD28	12,3	8,20	19,5	84,8	54,0	96,0	931
MD29	15,9	12,1	25,6	74,8	35,0	91,0	931
MD30	17,4	15,1	21,6	75,6	56,0	88,0	928
MD31	17,4	15,4	24,0	77,8	53,0	89,0	928

Prec, altura da CLC e VV

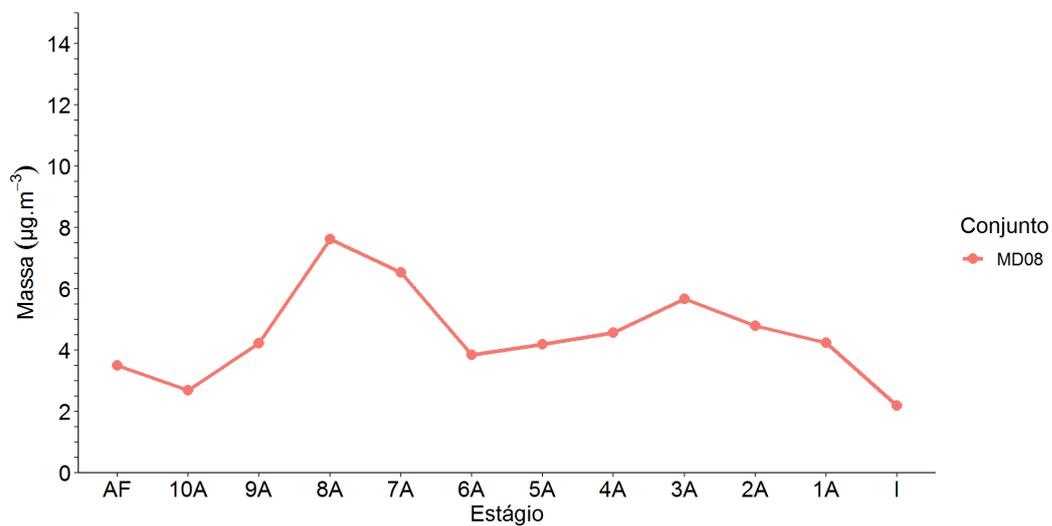
Conjunto	Prec		Altura da CLC (m)	VV (km/h)
	Acumulado (mm)	Duração (h)		
MD01	0,0	0	1366	7,81
MD02	0,1	1	859	5,12
MD03	0,0	0	830	3,96
MD04	0,0	0	1850	2,96
MD05	0,2	2	828	5,38
MD06	0,3	3	1587	6,88
MD07	0,0	0	1041	9,00
MD08	0,0	0	865	3,48
MD09	0,0	0	837	3,92
MD10	0,1	1	837	5,54
MD11	0,0	0	758	4,38
MD12	0,8	6	722	6,80
MD13	0,0	0	1714	6,19
MD14	0,1	1	872	2,96
MD15	3,7	3	1356	5,50
MD16	13,6	12	879	4,33
MD17	0,0	0	1590	7,76
MD18	0,0	0	1134	2,96
MD19	0,1	1	832	5,23
MD20	1,9	9	882	5,52
MD21	0,7	5	881	4,76
MD22	0,0	0	862	5,96
MD23	0,0	0	939	5,62
MD24	0,0	0	862	4,58
MD25	0,0	0	860	4,40
MD26	0,0	0	1774	4,73
MD27	0,0	0	777	4,62
MD28	1,4	4	774	5,77
MD29	0,1	1	1327	8,42
MD30	0,0	0	824	8,92
MD31	0,0	0	1226	10,1

Apêndice H – Distribuições de tamanho das concentrações em massa dos conjuntos de filtros amostrados não apresentados no texto

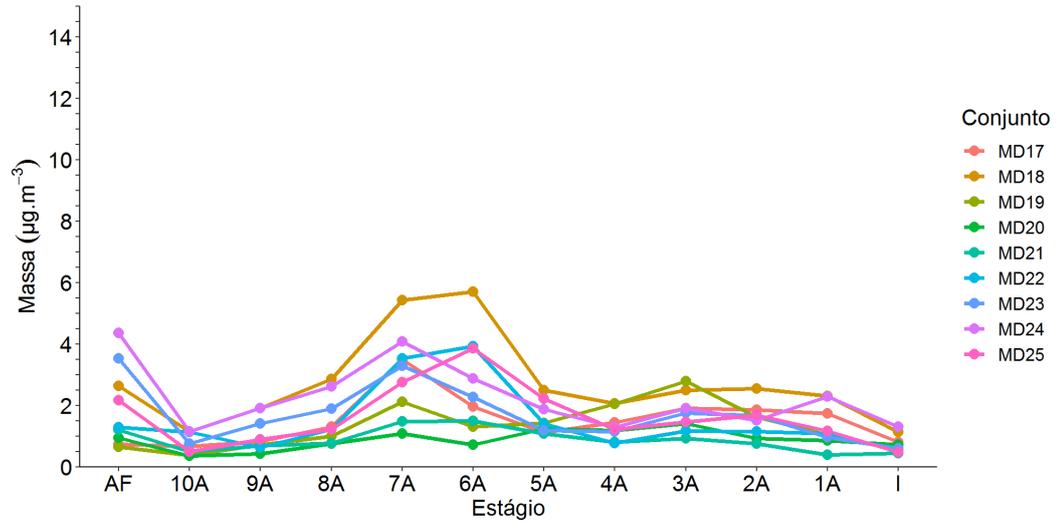
MD1-MD2



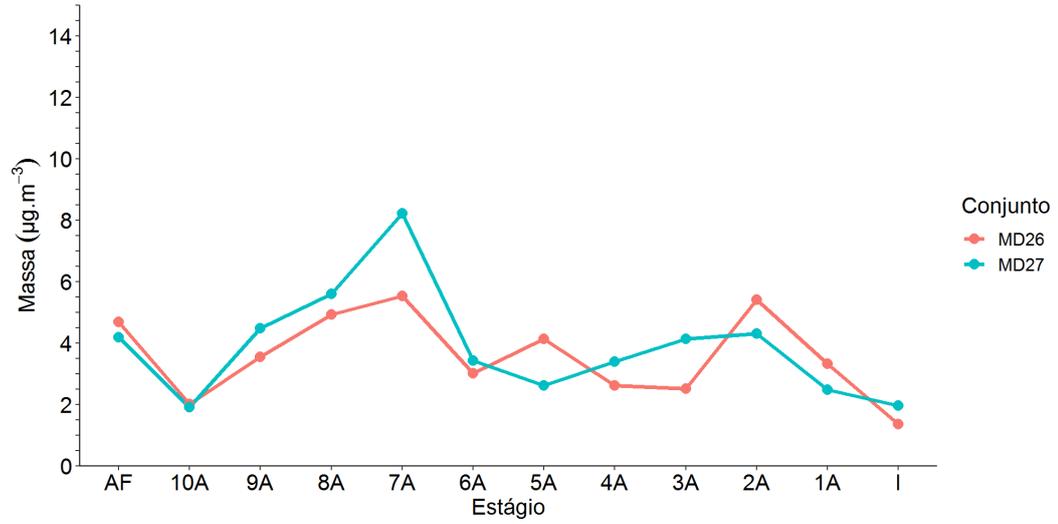
MD8



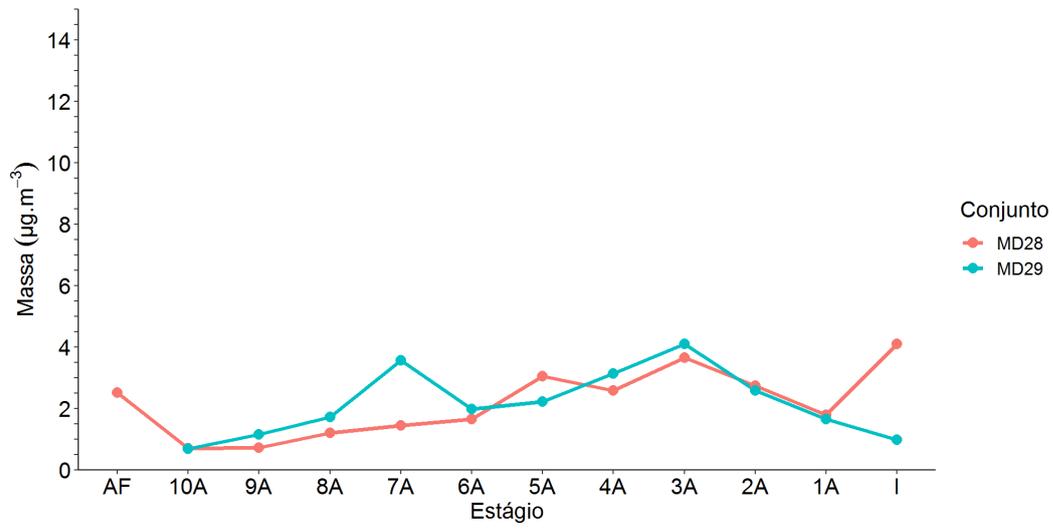
MD17-MD25



MD26-MD27



MD28-MD29



MD30-MD31

